



ESTUDO DOS ÓXIDOS $A_2B_2O_7$ E ABO_3 A BASE DE TERRAS RARAS, PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS E CATALÍTICAS A ALTAS TEMPERATURAS

Francisco Wendell Bezerra Lopes

► To cite this version:

Francisco Wendell Bezerra Lopes. ESTUDO DOS ÓXIDOS $A_2B_2O_7$ E ABO_3 A BASE DE TERRAS RARAS, PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS E CATALÍTICAS A ALTAS TEMPERATURAS. Other. Université de Toulon; Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Natal, Brésil). Programa de pós-graduação em engenharia química, 2011. Portuguese. NNT : 2011TOUL0015 . tel-00714810

HAL Id: tel-00714810

<https://theses.hal.science/tel-00714810>

Submitted on 5 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

UNIVERSITÉ DU SUD – TOULON / VAR



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
(BRASIL)**

**INSTITUT MATERIAUX MICROELECTRONIQUE ET NANOSCIENCES DE
PROVENCE
(FRANÇA)**

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DOS ÓXIDOS $A_2B_2O_7$ E ABO_3 A BASE DE
TERRAS RARAS, PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS E
CATALÍTICAS A ALTAS TEMPERATURAS**

DOUTORANDO:

Francisco Wendell Bezerra Lopes

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza (UFRN)

Prof. Dr. João Fernandes de Sousa (UFRN)

Prof. Dr. Jean Raymond Gavarri (USTV)

Dezembro / 2011

FRANCISCO WENDELL BEZERRA LOPES

**ESTUDO DOS ÓXIDOS $A_2B_2O_7$ E ABO_3 A BASE DE
TERRAS RARAS, PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS E
CATALÍTICAS A ALTAS TEMPERATURAS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte em Co-tutela com o Institut Materiaux Microelectronique et Nanosciences de Provence da Université du Sud Toulon/Var na França, como requisito necessário para obtenção do título de doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza e co-orientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

NATAL/RN

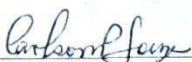
Dezembro/2011

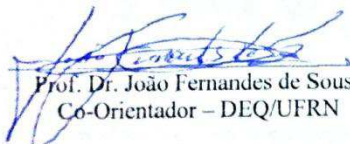
FRANCISCO WENDELL BEZERRA LOPES


**Estudo dos Óxidos $A_2B_2O_7$ e ABO_3 a Base de Terras Raras, para Aplicações
Térmicas e Catalíticas a Altas Temperaturas.**


Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio
Grande do Norte em co-tutela com
a Université du Sud Toulon/Var
(França), como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título
de doutor em Engenharia Química.

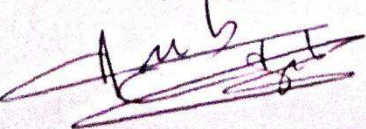
Aprovado em 16 de Dezembro de 2011.



Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Orientador – DEQ/UFRN



Prof. Dr. João Fernandes de Sousa
Co-Orientador – DEQ/UFRN



Prof. Dr. Jean Raymond Gavarri
Co-Orientador – IM2NP/USTV
(França)


Prof. Dr. Madjid Arab
Examinador Externo – IM2NP/USTV
(França)


Prof. Dr. Severina Jackson Guedes de
Lima
Examinador Externo – CT/UFPB


Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo
Examinador Interno – DEQ/UFRN


Prof. Dr. Mohand Benachour
Examinador Externo – DEQ/UFPE


Prof. Dr. Severina Jackson Guedes de
Lima
Examinador Externo – CT/UFPB

BEZERRA LOPES, Francisco Wendell - Estudo dos Óxidos $A_2B_2O_7$ e ABO_3 a Base de Terras Raras, Para Aplicações Térmicas e Catalíticas a Altas Temperaturas. Tese de doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, Brasil.

Orientador: Dr. Carlson Pereira de Souza

Co-orientador: Dr. João Fernandes de Sousa

RESUMO - Elementos terras raras têm sido recentemente envolvido em uma ampla gama de tecnologias avançadas, como a microeletrônica, membranas para a conversão catalítica e aplicações em sensores de gás. Na família de terras raras, elementos como o cério pode desempenhar um papel chave em tais aplicações industriais. No entanto, o alto custo desses materiais e do controle e eficiências dos processos associados necessários para sua utilização em tecnologias avançadas, são um obstáculo permanente ao seu desenvolvimento industrial. No presente trabalho, foi proposto a obtenção de duas fases baseadas em elementos de terras raras que podem ser utilizados devido o seu comportamento térmico, condução iônica e propriedades catalíticas. Desta maneira, foram estudados dois tipos de estrutura (ABO_3 e $A_2B_2O_7$), a base de terras raras, observando suas propriedades de transporte iônico e eletrônico, bem como suas aplicações catalíticas no tratamento do metano. Durante o processo de obtenção da primeira estrutura, um novo método de síntese baseado no uso da mistura EDTA citrato foi usado para desenvolver um precursor, que submetidos a tratamento térmico a 950°C , resultou no desenvolvimento de pós submicrométricos da fase $BaCeO_3$. A atividade catalítica desta perovskita começa a 450°C para alcançar a conversão completa em 675°C , onde nesta temperatura, a eficiência catalítica da fase é máxima. A evolução da condutividade em função da temperatura para a fase perovskita revelou uma série de mudanças elétricas fortemente correlacionada com transições estruturais conhecida na literatura. Finalmente, pode-se estabelecer uma correlação real entre a alta atividade catalítica observada em torno da temperatura de 650°C e o aumento da condutividade iônica de oxigênio. Para a segunda estrutura, mostrou-se claramente que é possível, através de processos químicos otimizados, separar os elementos terras raras e sintetizar uma fase pirocloro específica de fórmula $TR_2Ce_2O_7$. Esta "fase extraída" pode ser obtida diretamente, de baixo custo, baseado em sistemas complexos feitos de minerais naturais e resíduos, como a monazita. Além disso, este método é aplicado a matérias de "custo zero", que é o caso dos resíduos, tornando um método de preparação de fases útil para aplicações de alta tecnologia.

PALAVRAS-CHAVES: terras raras, pirocloro, perovskita, catálise, condutividade iônica.

ABSTRACT

Rare earth elements have recently been involved in a range of advanced technologies like microelectronics, membranes for catalytic conversion and applications in gas sensors. In the family of rare earth elements like cerium can play a key role in such industrial applications. However, the high cost of these materials and the control and efficiencies associated processes required for its use in advanced technologies, are a permanent obstacle to its industrial development. In present study was proposed the creation of phases based on rare earth elements that can be used because of its thermal behavior, ionic conduction and catalytic properties. This way were studied two types of structure (ABO_3 and $A_2B_2O_7$), the basis of rare earths, observing their transport properties of ionic and electronic, as well as their catalytic applications in the treatment of methane. For the process of obtaining the first structure, a new synthesis method based on the use of EDTA citrate mixture was used to develop a precursor, which undergone heat treatment at 950°C resulted in the development of submicron phase $BaCeO_3$ powders. The catalytic activity of perovskite begins at 450°C to achieve complete conversion at 675°C , where at this temperature, the catalytic efficiency of the phase is maximum. The evolution of conductivity with temperature for the perovskite phase revealed a series of electrical changes strongly correlated with structural transitions known in the literature. Finally, we can establish a real correlation between the high catalytic activity observed around the temperature of 650°C and increasing the oxygen ionic conductivity. For the second structure, showed clearly that it is possible, through chemical processes optimized to separate the rare earth elements and synthesize a pyrochlore phase $TR_2Ce_2O_7$ particular formula. This "extracted phase" can be obtained directly at low cost, based on complex systems made of natural minerals and tailings, such as monazite. Moreover, this method is applied to matters of "no cost", which is the case of waste, making a preparation method of phases useful for high technology applications.

Key-words: rare earths, pyrochlore, perovskite, catalysis, ionic conductivity.

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista a minha amada esposa e minha linda princesa
Ralyna Symone Ramos Soares Lopes e
Mariana Soares Lopes,
pelo apoio e incentivo ininterrupto.

AGRADECIMENTOS

À Deus por sua infinita bondade que sempre me iluminou e deu-me força em todos os momentos de minha vida.

A minha querida esposa Ralyna, companheira em todos os momentos. Sempre ao meu lado, sempre me apoiando. Para você vai meu mais sincero obrigado. Junto a nossa querida princesa me deu uma nova razão de viver, me fez acreditar que “nossos” sonhos sempre serão realizados.

A minha Mari, que tanto me deu força com seus sorrisos. Papai te ama demais.

Aos meus queridos pais, Cariolano e Anísia, e meus irmãos Eduardo e Karlinha, mesmo que ainda tão envolvidos com os nossos próprios caminhos e objetivos, sei que sem vocês não teria chegado aqui, que por amor dedicaram da vida os melhores momentos, por todos os ensinamentos transmitidos, pelo exemplo, minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. Carlson P. de Souza, que mostrou ser além de um grande orientador, um grande amigo. Exemplo a ser seguido.

Aos meus orientadores Prof. Dr. João Fernandes de Sousa e Prof. Dr. Jean Raymond Gavarri.

Aos meus grandes companheiros de laboratório André, Tiago, Bruninha, Marcílio, Camila, Thales, Rafael e em especial Heloisa, pela ajuda e presteza, esse trabalho também é seu.

Agradeço a todos os colegas e amigos da Engenharia Química da UFRN, que durante todos esses longos anos se fizeram em todos os momentos contribuindo de forma decisiva na minha vida, em especial a Sara e Priscila.

A todos os técnicos e laboratoristas responsáveis pelos equipamentos de análises (EDX/UFRN, DRX/BET/UFC, Distribuição granulométrica/UFRN), em especial a Erico e Artejose (técnicos/DRX/MEV/EDS) do NEPGN/UFRN.

Aos prof. Dr. Madjid ARAB, Dr. Jean Pierre DALLAS e Dr. Pierre SATRE da Université de Sud Toulon - Var/France, pelo apoio e incentivo, imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de pós-graduação em engenharia química (PPGEQ) em especial a Mazinha pelo apoio e ajuda constante ao longo deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPq) e aos programas CAPES/COFECUB, CTPetro/CNPq e CTEnarg/CNPq pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos da UnP que neste ultimo ano tanto me incentivaram, em especial ao Prof Álax, Prof. Gilson e a Profa. Catarina.

Por fim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

*“Nós continuamos seguindo em frente, abrindo novas portas e fazendo coisas novas.
E sabe por quê? Porque somos curiosos... e a curiosidade continua nos conduzindo por
novos caminhos. Siga em frente...”.*

Walt Disney

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1. Fonte Mineral	6
2.2. Materiais Cerâmicos.....	7
2.3. Estrutura Perovskita	8
2.4. Métodos de Síntese de Pós Cerâmicos	11
2.5. Os Materiais Cerâmicos e suas Aplicações	14
2.5.1. Importâncias das Propriedades Elétricas	14
2.5.2. Aplicações Catalíticas.....	15
2.6. Reações de Reforma do Metano	16
2.6.1. Reforma a Vapor	17
2.6.2. Reforma Autotérmica	19
2.6.3. Reforma com CO ₂	20
2.6.4. Oxidação Parcial Catalítica	21
2.7. Métodos de Caracterizações dos Pós	22
2.7.1. Método Rietveld de Refinamento de Estrutura	23
2.7.2. Espectroscopia de Impedância Elétrica	25
3. Metodologia.....	29
3.1. Síntese dos Pós Cerâmicos para Obtenção da Perovskitas ABO ₃	29
3.1.1. Caracterização dos Pós	31
3.1.1.1. Análise térmica diferencial (TG/ATD).....	31
3.1.1.2. Difração de Raios – X (DRX)	32
3.1.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	33
3.1.1.5. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET).....	33
3.1.2. Propriedades Elétricas	34
3.1.3. Testes Catalíticos.....	35
3.2. Obtenção da Fase Pirocloro do Tipo TR ₂ Ce ₂ O ₇ a Partir do Mineral Monazita–Alanita	38
3.2.1. Preparação de Fonte Mineral	38
3.2.2. Reação Alcalina do Estado Sólido.....	39
3.2.3. Solubilização	39
3.2.4. Precipitação e Calcinação	40
4. Resultados e Discussão.....	43
4.1. A Fase Perovskitas ABO ₃	43

4.1.1.	Analises Estruturais	43
4.1.2.	Propriedades Elétricas	49
4.1.3.	Propriedades Catalíticas	51
4.2.	Fase Pirocloro do Tipo $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	54
4.2.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
4.2.2.	Difração de Raios – X (DRX)	58
5.	Conclusões e Perspectivas.....	63
5.1.	Conclusões	63
5.2.	Perspectivas de Trabalhos Futuros	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
	ANEXOS	74
	Anexo I.....	75
	Anexo II	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b)	9
Figura 2.2 - Esquema do reformador para o processo de reforma vapor.	19
Figura 2.3 - Diagramas de Nyquist para diferentes tipos de materiais.....	27
Figura 3.1 - Fluxograma que representa o procedimento experimental para síntese da membrana pelo método complexo combinando EDTA-citrato para o pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$	30
Figura 3.2 - Dispositivo para medidas de Impedância Elétrica.	35
Figura 3.3 – Sistema com o FTIR para a realização dos testes catalíticos.	35
Figura 3.4 - Fluxograma do processo de obtenção dos pós dos óxidos de terras raras. .	41
Figura 4.1- TG/ATD do pó precursor $\text{BaCeO}_{3-\delta}$	43
Figura 4.2 - Microscopias eletrônicas de varredura do pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ obtido através do método de complexação EDTA – Citrato modificado. Ampliação de (A) 2000x, (B) 10000x e (C) 4000x.....	44
Figura 4.3 - Microscopias eletrônicas de transmissão do pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ obtido através do método de complexação EDTA – Citrato modificado, bem como as proporções estequiométricas obtidas pela análise EDX.	45
Figura 4.4 - Refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios X para o pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$	46
Figura 4.5 – Gráfico de Williamson-Hall para o $\text{BaCeO}_{3-\delta}$: $D=233 \text{ nm}$, $\varepsilon=0,0031$	48
Figura 4.6 – a) Representação de Nyquist de impedâncias elétricas obtidas para BaCeO_3 na faixa de temperatura de 600°C - 900°C , e b) modelo de circuito equivalente com os componentes R e CPE.	49
Figura 4.7 - Condutividade aparente $\log \sigma$ em função da $10^3/T$, a temperatura em Kelvin.	51
Figura 4.8 - Evolução de espectros FTIR de CH_4 , CO_2 e água, em função da temperatura.	52
Figura 4.9 - Exemplo de comportamento catalítico em função do tempo de exposição da amostra obtida em diferentes temperaturas.	53
Figura 4.10 - Conversão do CH_4 , em função da temperatura.....	54

Figura 4.11 - Imagens de MET de grãos de $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. (a) Os cristais grandes ou aglomerados estão presentes. (b) Os cristais pequenos (50 a 200 nm) pode ser visto com grãos maiores.	58
Figura 4.12– Estruturas do CeO_2 (a) e $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (b).....	58
Figura 4.13 - Comparação dos perfis observados e calculados ao final de refinamento da fase pirocloro.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades típicas de óxidos perovskitas.	10
Tabela 4.1 - Resultados de refinamento Rietveld da fase ortorrômbica ($\text{BaCeO}_{3-\delta}$): parâmetros de rede, volume celular, densidade, parâmetros de perfil (U, V, W), coordenadas atômicas.	46
Tabela 4.2- Propriedades texturais do pó de $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ obtido a partir da rota proposta com base no método de complexação EDTA – Citrato modificado.	48
Tabela 4.3 - Análises de MET/EDX com as concentração de elementos terra raras (%atômica) sobre os rejeitos minerais monazita-alanita.	55
Tabela 4.4 - Análise de resíduos por MET/EDX após a fusão alcalina utilizando Na_2CO_3 seguido por lavagem com água (%atômica).	55
Tabela 4.5 – Média de análise de resíduos por MET/EDX após a fusão alcalina utilizando NaOH seguido por lavagem com água (%atômica).	56
Tabela 4.6- Resultados preliminares de MET/EDX após fusão alcalina com NaOH por 20 minutos de amostras que passaram em 400 mesh (%atômico).	57
Tabela 4.7 - Resultados do refinamento estrutural da fase $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- % - percentagem
- % A – percentagem atômica
- θ - ângulo de Bragg
- λ - comprimento de onda da radiação
- β - largura total a meia altura (FWHM) de um pico
- ε - microdeformação da rede
- δ - oxigênio não-estequiométrico / vacância
- μm – micrometro (unidade de comprimento)
- ATD - Análise Térmica Diferencial
- BCO – Perovskita BaCeO_3
- BET - Brunauer-Emmet-Teller
- C - capacitor
- CFC – cubica de face centrada
- CI – circuito integrado
- CPO - Oxidação Parcial Catalítica
- $\text{CuK}\alpha$ - radiação de cobre
- C_α - espécies de carbono altamente reativas
- C_β - espécie menos ativa
- DBWS – programa para refinamento com base no método Rietveld
- DRX - Difração de Raios-X
- EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético
- EDX – Energia dispersiva de raios-X
- EIE – espectroscopia de impedância elétrica
- FWHM - Full Width at Half Maximum
- g – grama
- GN - gás natural
- GTL - Gas-to-Liquids (processo que transforma gás natural em combustíveis líquidos)
- h – hora (unidade de tempo)
- Hz - Hertz
- JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- K - fator dos particulados

K – Kelvin (unidade de temperatura)

kJ – quilo joule

m – metro (unidade de métrica)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

mg – miligrama (unidade de massa)

min – minuto (unidade de tempo)

mL – mililitro (unidade volumétrica)

mol = moles

Ni/Al₂O₃ - níquel suportado em alumina

nm – nanômetro (unidade de comprimento)

°Cmin⁻¹ – graus Celsius por minuto

°C – graus Célsius (unidade de temperatura)

OH⁻ - grupo hidroxila

PEMFC - membranas trocadoras de prótons em células a combustível

pH – Potencial de hidrogênio

R – resistor

r/a - (raio do neck/raio de partícula)

S – parâmetro residual

T - temperatura

TG - Termogravimétrica

TR – terras raras

ΔH_f^0 - entalpia de formação padrão

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Elementos terras raras têm sido recentemente envolvidos em uma ampla gama de tecnologias avançadas (microeletrônica, tecnologias de sensores de gás), e em química industrial (por exemplo, membranas para a conversão catalítica de metano). Da família de terras raras, elementos como o cério podem desempenhar um papel chave em tais aplicações industriais. No entanto, os altos custos desses materiais e dos processos associados, necessários para sua utilização em tecnologias avançadas, são um obstáculo permanente ao seu desenvolvimento industrial.

Em recentes estudos sobre nanomateriais e filmes finos nanoestruturados a base de cério, observou-se o uso de determinados elementos como aditivos que substituindo pelo cério, permite diversificar-se as respostas ópticas, elétricas e catalíticas de tais materiais. A procura por propriedades catalíticas “moduláveis” tem como objetivo geral assegurar uma melhor seletividade das espécies moleculares, no caso da detecção de misturas de gases, na perspectiva de multidetecção catalítica (tecnologias que visam a realização de novos dispositivos eletrônicos miniaturizados). Dentre os elementos catalíticos interessantes figuram determinados minerais de terras raras, os quais podem ser utilizados como matéria prima para a obtenção filmes finos com propriedades catalíticas.

Várias pesquisas no campo de detecção e de transformação de gás, de acordo com as normas ambientais, foram realizadas com materiais cerâmicos. Estes materiais vêm sendo usado numa família de catalisadores de tamanha diversidade que uma grande gama de pesquisas científicas tem sido realizada para o estudo e aplicação. Isto se deve à grande variedade de íons e valências que esta estrutura simples pode acomodar além da relativa facilidade para sua síntetização, como consequência da flexibilidade de sua estrutura química (Chang et al., 2007; Worayingyong et al., 2008; Doggali et al., 2010).

As perovskitas do tipo ABO_3 são de especial interesse, devido ao fato de apresentarem condutividade elétrica e iônica com excelente estabilidade química em uma ampla faixa de temperatura. Sendo materiais com grande potencial no campo das

membranas permeáveis a oxigênio (Lu et al., 2006) e sensores de gases (Fagg et al., 2007).

As perovskitas formam uma classe de materiais funcionais com aplicações tecnológicas em diversas áreas incluindo sensores de espécies químicas (Fagg et al., 2007), membranas permeáveis ao oxigênio (Lu et al., 2006) e célula combustível para produção de energia (Cheng et al., 2009). Na catálise, vários trabalhos têm demonstrado a versatilidade das perovskitas. Assim, as perovskitas têm sido aplicadas na redução de NO ou hidrogênio para produzir CO₂ e N₂ (Stathapoulos et al., 2009), na oxidação total de etanol (Soares et al., 2007), na conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO₂ (Lima et al., 2007), além de outras aplicações, tais como acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos e oxidação da amônia (Silva et al., 2004), evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskita.

No presente trabalho, lida-se com a criação de baixo custo de novas fases a base de elementos de terras raras com várias aplicações, devido ao seu comportamento térmico, condução iônica e propriedades catalíticas. Para isso, foram estudados dois tipos de estrutura (ABO₃ e A₂B₂O₇), a base de terras raras e como isso, foram estudados suas propriedades de transporte iônico e eletrônico, bem como suas aplicações catalíticas no tratamento do metano. Assim, objetivou-se realizar o aproveitamento e valorização de minerais brasileiros ricos em cério e lantânio presentes nos rejeitos de monazita/alanita provenientes do tratamento do minério de terras raras. Estes rejeitos de minerais poderão notadamente ser aproveitados na síntese de novos materiais que apresentem propriedades que permitam aplicações nas áreas de eletrônica e microeletrônica, para isso foram propostas duas metodologias para obtenção dessas fases distintas, a primeira baseada em uma variação da metodologia EDTA Citrato e a segunda em uma fusão alcalina.

A escolha da perovskita a base dos elementos cério e bário motivou-se pelas propriedades que as mesmas influem sobre o material. O cério, elemento mais abundante entre os elementos de terras raras, foi escolhido devido a sua vasta aplicação em diversos processos, desde a produção de ligas de alumínio, aço e ferro, como na produção de ímãs permanentes. Na forma de óxido é bastante utilizado tanto como abrasivo nas indústrias de polimento de vidro, como catalisador no craqueamento e

refinamento do petróleo, além de aplicações atreladas a sua propriedade de transporte iônico. O bário, por outro lado, proporciona uma propriedade isolante ao material, associado a uma grande estabilidade.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fonte Mineral

A Monazita-Alanita é um mineral pesado composto de fosfatos de terras raras (cério, lantânio, neodímio, praseodímio, érbio, etc.) e tório, geralmente com alguma proporção de silício. Cristaliza no sistema monoclinico, apresenta dureza entre 5 e 5,5 na escala de Mohr e densidade relativa 5,1. Em geral, a monazita pura é amarelada, castanho-avermelhada ou vermelha.

O Brasil pode ser dono de uma das maiores reservas de terras raras do planeta, mas, hoje, praticamente não explora esses recursos minerais. Estimativas recentes apontam que as reservas brasileiras podem chegar a 3,5 bilhões de toneladas de terras raras. Porém, o mercado hoje é inteiramente dominado pela China, responsável por 95% da produção e dona de 36% das reservas conhecidas, onde o valor do mercado mundial dos óxidos de terras raras é da ordem de R\$ 9 bilhões anuais.

Relativamente rara, a monazita ocorre como constituinte acessório de alguns granitos, gnaisses, aplitos e pegmatitos e nas areias oriundas da decomposição dessas rochas. As maiores reservas do mundo encontram-se no Brasil e na Índia. No Brasil, é possível encontrar monazita nos leitos de rios dos estados da Bahia, de Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso, e nas praias do litoral da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro. Os leitos enriquecidos podem conter de 25 a 30% de monazita. Os minerais restantes são quartzo, zircão, ilmenita, magnetita e rutílio.

Elementos terras raras (TR = La, Ce, etc) têm sido recentemente envolvidos em uma ampla gama de tecnologias avançadas (microeletrônica, sensores de gases, etc.), e em química industrial (por exemplo, para membranas de conversão catalítica de metano). Da família dos elementos terras raras, os elementos cério e lantânio podem desempenhar um papel chave em tais aplicações industriais.

No entanto, o alto custo desses materiais, associado aos processos necessários para a sua utilização em tecnologias avançadas são uma barreira permanente para o seu desenvolvimento industrial. Compostos mistos como pirocloro $A_2B_2O_7$, (estrutura CFC, derivada da estrutura do óxido de cério) possuem hoje grande interesse industrial devido às suas propriedades.

Diversos estudos vêm sendo realizados sobre o uso de materiais de estruturas pirocloros-fluoritas do tipo $TR_2Ce_2O_7$. Eles podem ser usados como barreiras térmicas em processos que ocorrem a altas temperaturas (Vassen et al, 2000; Saruhan et al, 2004; Cao et al, 2003; Brisse e Knop, 1967; Wen et al, 2006; Liu et al, 2008; Yamamura et al, 2003), devido à sua alta estabilidade química em temperaturas elevadas (até 2000°C), sendo considerados materiais termo resistentes. Isso ocorre, pois materiais cerâmicos compostos por átomos com elevados pesos moleculares ou raio de íons grandes, geralmente têm menor condutividade térmica devido aos campos elásticos de tensão causada por distorções locais na rede.

2.2. Materiais Cerâmicos

A maioria dos materiais cerâmicos são compostos entre elementos metálicos e não-metálicos para os quais as ligações interatômicas são ou totalmente iônicas ou predominantemente iônicas mas tendo algum caráter covalente.

Até cerca de 40 anos atrás, os mais importantes materiais nesta classe eram denominados "cerâmicas tradicionais", aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila; produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, manilhas e, em adição e cerâmicas avançadas. Ultimamente, significativos progressos têm sido feitos no entendimento do caráter fundamental destes materiais e dos fenômenos que ocorrem neles que são responsáveis pelas suas peculiares propriedades. Consequentemente, uma nova geração destes materiais foi desenvolvida e o termo "cerâmica" tem sido tomado com um significado muito mais amplo. Em um grau ou outro, estes materiais têm um efeito sobre as nossas vidas; eletrônica,

computador, comunicação, aeroespacial e um grande número de outras indústrias apoiam-se no seu uso, (Callister et al, 2002).

Em função das características intrínsecas dos materiais cerâmicos, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão sem se deformarem, sua utilização tem crescido de forma surpreendente em uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento humano.

As propriedades das cerâmicas especiais, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade das matérias-primas a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura final se desenvolve.

Novos processos de obtenção de pós, conformação e sinterização, bem como novas técnicas de caracterização das propriedades, vêm sendo bastante estudados tanto sob o ponto de vista científico quanto tecnológico (Santos, 2010).

2.3.Estrutura Perovskita

Os compostos com a fórmula ABO_3 , sendo A um metal monovalente, divalente ou trivalente (K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} etc), B é um elemento divalente, trivalente, tetravalente ou pentavalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} , Ta^{5+}), respectivamente, como mostra a Figura 2.1, pertencem à família perovskita. Muitas das perovskitas são cúbicas ou quase cúbicas, mas que muitas vezes são submetidas a uma ou mais transições de fase estruturais, especialmente a baixas temperaturas.

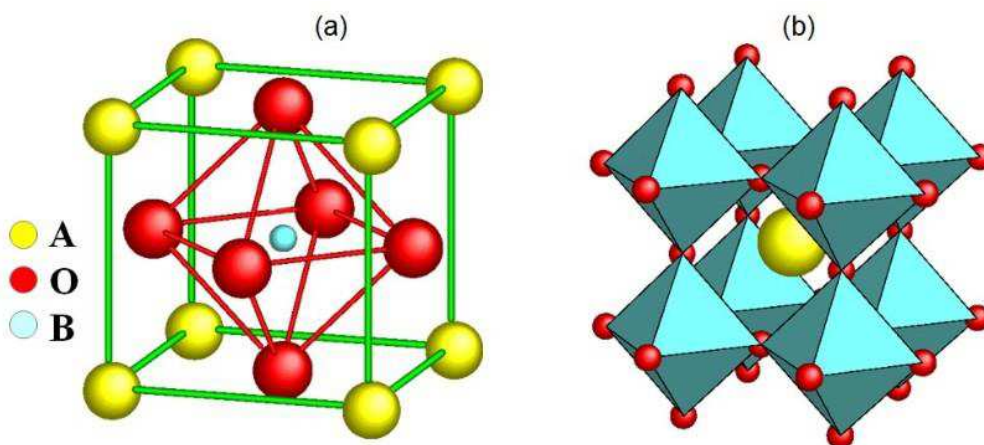


Figura 2.1 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO₆ (b)

Os óxidos perovskitas são extremamente interessantes por causa da enorme variedade de fenômenos de estado sólido que eles exibem. Estes materiais incluem isoladores, semicondutores e supercondutores. Alguns possuem bandas de energia moduláveis, outros fixas, e outros mostram transições entre estes dois tipos de comportamento. Muitas das perovskitas são magneticamente interessantes, com uma grande variedade de estruturas magnéticas encontradas em sua família de compostos.

As propriedades eletrônicas das perovskitas podem ser alteradas em um ambiente controlado. Isso ocorre pela substituição dos íons dos sítios A ou B, ou por variações em sua estequiometria. As bandas de energia eletrônica das perovskitas são muito importantes na medida em que a sua estrutura gera um comportamento bidimensional, permitindo propriedades como a densidade, função dielétrica, espectros e características de foto-emissão diferenciadas.

As perovskitas também são importantes em outras várias áreas tecnológicas. Esses compostos são utilizados em materiais foto cromáticos, eletrônicos e dispositivos de armazenamento de imagens.

Devido à variedade de estruturas e composições químicas, óxidos perovskita apresentam uma grande variedade de propriedades. Como mencionado, essas propriedades variam de acordo com sua composição. As principais propriedades conhecidas das perovskitas a base BaTiO₃ são ferroeletricidade, e supercondutividade

para perovskitas a base de óxidos como $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$. Além dessas propriedades bem conhecidas, vários óxidos perovskita apresentam boa condutividade elétrica e condutividade iônica, bem como essas condutividades mistas. Com base nessas variações na propriedade de condução elétrica, óxidos perovskita são escolhidos como os componentes para células de combustível. Também é sabido que óxidos perovskita apresentam alta atividade catalítica, em particular reações de oxidação. A Tabela 2.1 fornece exemplos de propriedades típicas de óxidos de perovskita.

Tabela 2.1 - Propriedades típicas de óxidos perovskitas.

Propriedade Típica	Compostos Típicos
Propriedades ferromagnéticas	BaTiO_3 , PdTiO_3
Piezoeletricidade	$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$
Condutividade elétrica	SrFeO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3 , LaCrO_3
Supercondutividade	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_3$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$
Condutividade iônica	$\text{La}(\text{Ca})\text{AlO}_3$, CaTiO_3 , $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$, BaZrO_3 , SrZrO_3 , BaCeO_3
Propriedade magnética	LaMnO_3 , LaFeO_3 , $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$
Propriedades catalítica	LaCoO_3 , LaMnO_3 , BaCuO_3

Fonte: Tatsumi Ishihara (2009).

O desenvolvimento de perovskita em sistemas de catalisador para a oxidação de monóxido de carbono e hidrocarbonetos, e na redução de NO_x e SO_x têm sido proposto em estudo recentes. As perovskitas são também empregadas em aplicações eletroquímicas incluindo foto eletrólise da água para produzir hidrogênio.

Segundo, Amsif et al. (2009) compostos à base de cério, com estrutura do tipo perovskita, estão entre os principais materiais estudados nos últimos anos. As propriedades de condução de elétrons de amostras simples ou dopados BaCeO_3 têm sido amplamente investigadas, devido apresentarem elevada condutividade de prótons. Além disso, terras raras dopados na perovskita BCO, apresentam mista condutividade (iônica e eletrônica), dependendo da temperatura e das condições ambientais. A condutividade de prótons é predominante a baixa temperatura e condutividade iônica em altas temperaturas. O mesmo obteve amostras de BCO pelo método de síntese baseado em

uma rota de precursor liofilizadas, com duração em torno de três dias e temperaturas de calcinação 1100°C por 4 horas.

Bassano et al. (2009) obteve amostras de BCO na ordem de 130 a 160nm. Para isso, foi utilizado uma rota modificada da reação no estado sólido, onde os precursores passaram por mistura final na presença de isopropanol por 24h, seguidos por calcinação a 1000°C por 4h.

Santos et al. (2011), obteve perovskitas do tipo $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ em escala nanométricas, utilizando como rota para obtenção dos mesmo, o método de complexação EDTA citrato modificado. A principal vantagem desse método baseia-se na baixa temperatura de obtenção dos pós (abaixo de 1000°C), associados ao baixo tempo total de síntese (em torno de 12h), elevado rendimento (aproximadamente 80%) e alta reprodutibilidade.

2.4.Métodos de Síntese de Pós Cerâmicos

Os materiais cerâmicos como os óxidos, são geralmente preparados a partir da purificação de um concentrado de minerais ou por métodos convencionais de preparação a partir de misturas de constituintes óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos. Estes materiais frequentemente possuem grande tamanho de partículas requerendo, para gerar um material homogêneo e constituído por uma única fase, procedimentos de preparação que fazem uso de repetidas misturas, aquecimentos prolongados e elevadas temperaturas. Desvantagens como, baixa área superficial e controle limitado da microestrutura inerente aos processos a altas temperaturas tendem a ser superadas através da preparação destes materiais, (Santos et al, 2011).

Os materiais cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese através do preparo por reações em estado sólido ou preparação por via úmida. A maioria das sínteses industriais de pós para aplicação em cerâmicas tem sido realizadas por meio do método cerâmico tradicional (reação em estado sólido), também chamada de mistura de óxidos. Dentre os métodos de síntese por via úmida, destacam-se coprecipitação,

Pechini e Sol-Gel. Devido às características dos pós, não só por influenciarem fortemente o processamento como também as reações que ocorrem durante a queima, o que determinam as propriedades finais do produto, o conhecimento e o domínio da técnica a ser empregada para a síntese dos pós é de fundamental importância.

O método Pechini (Pechini, 1967), também chamado método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. A reação química de quelação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico, ou o láctico, ou ainda o tartárico) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como o titânio, zircônio, cromo, chumbo, cobalto, níquel, etc. As fontes de cátions metálicos podem ser acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, etc. O ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil.

Algumas das muitas vantagens do método Pechini é que ele proporciona uma boa homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular (Pechini, 1967), e possui um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas. Porém sua principal desvantagem está associada a seu baixo rendimento.

O processo sol-gel (Livage et al, 1989; Zhang et al, 2005) para a preparação de pós, monólitos e filmes finos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos. Uma das vantagens do processo é a sua natureza sintética, capaz de gerar soluções de alta pureza. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular

quando sóis e géis são formados. Como uma homogeneidade satisfatória das soluções é alcançada no estágio inicial de mistura, então baixas temperaturas para a produção de sóis e géis são requeridas.

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a principal propriedade química destes compostos que são de interesse direto no processo sol-gel.

O processo de produção dos géis é dividido em dois estágios: hidrólise e condensação. A hidrólise é principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais, ou seja, os óxidos. Uma variedade de fatores físicos e químicos, como por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores, influenciam os processos de polimerização e consequentemente as propriedades dos óxidos, (Patra et al., 2011).

O método de complexação combinando EDTA Citrato, vem sendo estudado e constantes melhorias foram propostas (Shao et al., 2002; Tong et al., 2002; Ikeguche et al., 2003). O método de síntese baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e mistura estequiométrica desses cátions em solução, na forma de nitratos, oxalatos, etc. Os princípios gerais que norteiam essa metodologia foram descritos por Santos (2010).

No processo de reação, um gel do complexo é formado, o qual é submetido a um tratamento térmico. Para obtenção de produtos de alta qualidade, efetua-se um rígido controle de pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. Mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorece a formação de uma fase indesejada.

Patra et al. (2011), sintetizou pós perovskitas do tipo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ pelo método de complexação combinando EDTA Citrato, estudando a influência de vários parâmetros, entre eles a razão molar de EDTA:ácido cítrico:íons metálicos na solução precursora, bem como o seu controle de pH. O mesmo obteve pós com elevada pureza, a temperatura de 950°C. Fez-se variar o pH de 7,0 a 9,5, com diferentes razões

de EDTA:ácido cítrico:íons metálicos, observando que os pós com melhores características, foram as com pH maior (9,5) e razão molar de EDTA:ácido cítrico:íons metálicos de 1,0:1,5:1,0, a mesma proposta por Santos et al. (2011) e utilizada para obtenção do pó perovskita BCO desse trabalho.

2.5. Os Materiais Cerâmicos e suas Aplicações

Embora os materiais cerâmicos tradicionais respondam por grande parte da produção, o desenvolvimento de novas cerâmicas, as denominadas "cerâmicas avançadas" vêm aumentando, principalmente, devido as suas várias aplicações, graças as suas características e propriedades incomparáveis. A maioria das cerâmicas avançadas possui, como seus componentes, uma família de compostos conhecida como óxidos de terras raras. Esses óxidos são adicionados às cerâmicas, para lhes fornecer uma determinada propriedade. Em particular, propriedades catalíticas, elétricas, magnéticas e óticas, além da combinação delas, sendo o foco em estudos para a obtenção de grande número de novos produtos.

Além disso, cerâmicas avançadas são, ou têm potencial para ser, utilizadas em máquinas de combustão interna e turbinas, como placa de armadura, em embalagem eletrônica, como ferramentas de corte e para conversão, estocagem e geração de energia.

2.5.1. Importâncias das Propriedades Elétricas

A indústria eletrônica está continuamente procurando novos materiais para acompanhar as tecnologias continuamente mutantes. De interesse particular é a embalagem de circuito integrados (CI's). Os CI's são montados em um substrato, que deve ser eletricamente isolante, tendo apropriadas características dielétricas (isto é, baixa constante dielétrica), bem como para dissipar o calor gerado por correntes elétricas que passam através dos componentes eletrônicos (isto é, termicamente condutivos). À medida em que os componentes do CI são montados mais próximos

entre si, esta dissipação de calor se torna mais crítica. Óxido de alumínio tem sido o material substrato padrão; sua principal limitação, entretanto, é a sua relativamente baixa condutividade térmica. Como regra geral, materiais que são maus condutores elétricos são também maus condutores térmicos, e vice-versa. Desta forma, a necessidade de estudos e sínteses de novos materiais, com propriedades moduláveis são fundamentais.

2.5.2. Aplicações Catalíticas

O estudo da produção e caracterização de materiais ultrafinos e nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nas últimas décadas. Isso devido às possibilidades de melhoria de diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter, em comparação com os materiais obtidos por processos convencionais.

Cerca de 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção (Cardoso, 1987), sendo ainda maior quando se consideram as reações de controle ambiental (Rangel, 2007). Isso se deve à necessidade crescente para se aprimorar os processos de produção industrial, racionalizar as formas de utilização de energia e o desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com menor impacto ao meio ambiente.

Nos últimos anos, muitas pesquisas são direcionadas para o desenvolvimento de catalisadores, que mostrem alta atividade e que apresentem elevada resistência, por exemplo, à formação de depósitos de carbono. Numerosos catalisadores metálicos foram estudados para reação de reforma do metano com dióxido de carbono para produção de gás de síntese, por exemplo. Dentre eles, catalisadores baseados em níquel (Rivas et al., 2008; Ouaguenouni et al., 2009) e metais nobres (Rh, Ru, Ir, Pd e Pt) (Znak et al., 2008; Minoso, 2009) tem mostrado bom desempenho catalítico, em termos de atividade e seletividade, que são promissores para utilização no processo de produção de gás de síntese. Dentre estes materiais, os metais nobres se destacam mostrando-se melhores quando comparados ao níquel, pois este se desativa rapidamente

devido à deposição de carbono. No entanto, o alto custo dos metais nobres mantém atrativo ainda o desenvolvimento de catalisadores de níquel para utilização industrial. Um dos desafios consiste em torná-lo mais resistente a deposição de carbono. Tem sido relatado que a adição de óxidos de metais alcalinos ou, alcalinos terrosos e de lantanídeos (Cao et al., 2003), ou a utilização de espécies metálicas altamente dispersas sobre o suporte, contribuem para a redução da formação de carbono, aumentando assim a estabilidade catalítica.

Nos óxidos tipo perovskita, a substituição dos cátions nos sítios A e B por cátions metálicos provocam alteração das suas propriedades catalíticas, assim como, considera-se que diferentes procedimentos de preparação introduzem diferentes características físico-química dos materiais, por exemplo: área específica, cristalinidade e composição da superfície. Em relação aos catalisadores de metais nobres, as perovskitas são menos dispendiosas, termicamente mais estáveis e apresentam oxidação catalítica de comparável atividade. Uma das restrições técnicas ao uso de perovskita como catalisador é a dificuldade de produzir materiais de área superficial elevada.

2.6.Reações de Reforma do Metano

O metano, principal constituinte do gás natural, por tratar-se de uma fonte de energia livre de poluentes, apresenta-se como uma alternativa promissora, para atender a demanda do mercado consumidor de modo geral, como também, aos órgãos ambientais especializados. Todavia, o maior desafio é a busca de uma tecnologia que viabilize o processo, uma vez que as grandes reservas de metano encontram-se em regiões remotas, distantes dos grandes centros consumidores (Hall et al, 2005), sendo necessário o seu transporte através de gasodutos ou através da liquefação (Akansua et al., 2004). Uma alternativa de baratear os custos do produto final está em transformar o metano em produtos de maior valor agregado, por exemplo, a transformação do gás natural em combustíveis líquidos, conhecida como a tecnologia GTL convencional “gas-to-liquid”. Essa transformação ocorre em três etapas: (1) a transformação do metano em gás de síntese (H_2+CO), (2) formação dos hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch e (3) formação dos combustíveis líquidos através da reação de

hidrocraqueamento (Petesem et al, 2001; Choudttary et al, 2002; Wilhelm et al., 2001; Nielsen et al., 2002; Dyer et al., 2000; Song et al., 2006).

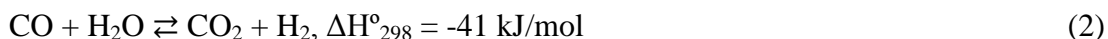
2.6.1. Reforma a Vapor

A reforma a vapor de metano é uma das mais importantes, entre as reações de uso industrial, sendo nos dias de hoje, considerada a principal rota para produção de hidrogênio. Mesmo efetuando a reforma a temperaturas elevadas ($> 1000\text{ K}$) se requer o catalisador (Ni suportado) para acelerar a reação, devido à alta estabilidade do metano. O catalisador está contido em tubos, colocados dentro de um forno aquecido pela combustão de óleo combustível.

Quando o metano é convertido em presença de vapor as reações principais são as reações de reforma com vapor:



e a reação de shift



Processos como a hidroformilação requerem gás de síntese com alto teor de CO que pode ser produzido a partir de metano e CO_2 pela reação de reforma:



As principais reações podem estar acompanhadas da produção de coque e levam a desativação do catalisador. O coque pode ser formado pela decomposição do metano (Reação 4) ou pelo desproporcionamento de CO, a reação de Boudouard (Reação 5).

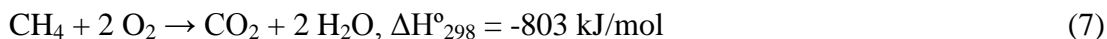




Em presença de oxigênio o metano sofre oxidação parcial para produzir CO e H₂ (Reação 6).



Algumas reações colaterais tais como a oxidação completa do metano a CO₂ e H₂O (reação 7) e a oxidação para formar CO e H₂ também ocorrem.



As reações do metano com o vapor são levemente endotérmicas, enquanto que as reações com oxigênio são moderadamente exotérmicas. A operação pode ser feita com fornecimento de calor - térmica- (vapor e pouco ou nenhum oxigênio é adicionado, o calor requerido é gerado fora do reator) ou autotérmica (são adicionados vapor e oxigênio e o calor é gerado pela reação com oxigênio dentro do reator) em dependência da relação vapor/oxigênio.

Industrialmente, reações de reforma são conduzidas numa fornalha altamente aquecida na presença de catalisador à base de níquel. O catalisador é introduzido nos tubos do reformador, que estão enfileirados ao longo da fornalha. O diâmetro externo do tubo varia tipicamente de 100-150 mm e o comprimento de 10-13 m. A temperatura dos reagentes, na entrada do leito catalítico, varia de 450-650°C, e os produtos saem à temperatura de 800-950°C, dependendo da aplicação. Reformadores tubulares são construídos hoje com a capacidade de 300 000 m³ de H₂ (ou gás de síntese)/h. A fornalha consiste num tipo de caixa de seção radial, incluindo os queimadores, e uma seção convectiva, para a recuperação do calor perdido pelos gases combustíveis, que deixam a seção radial, conforme Figura 2.2.

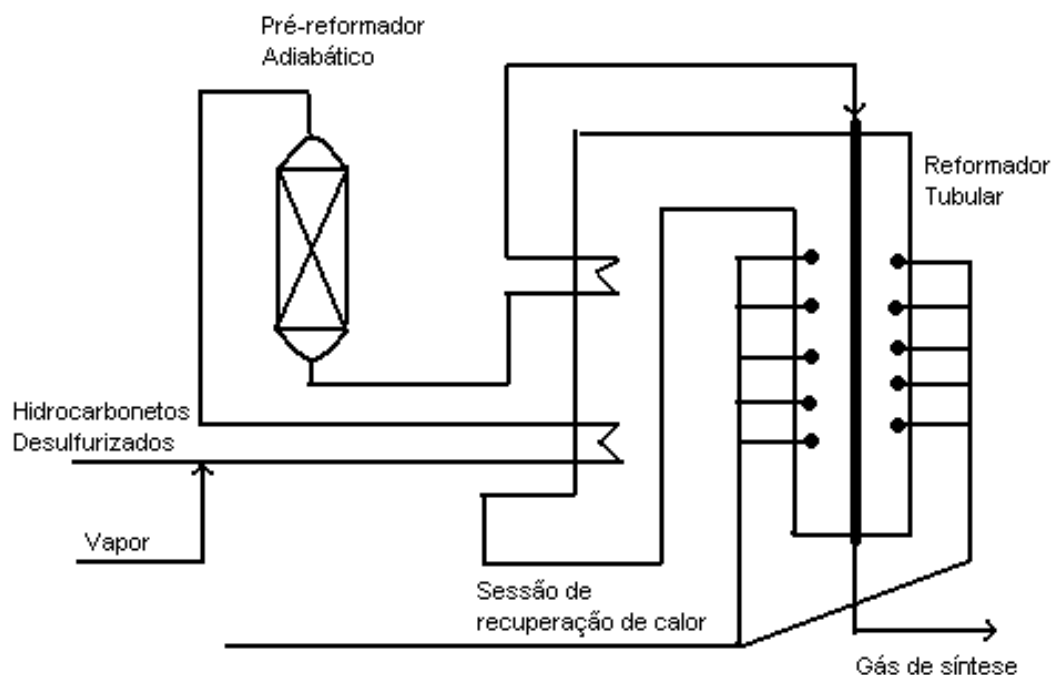


Figura 2.2 - Esquema do reformador para o processo de reforma vapor.

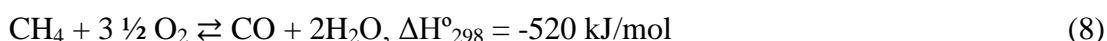
Atualmente, há um grande progresso tecnológico na reforma a vapor, resultando em plantas de menor custo, em parte devido ao uso de tubos com ligas metálicas mais resistentes do reformador, melhor controle dos limites de carbono, catalisadores mais efetivos e melhores conceitos de processo com alta flexibilidade na alimentação. Este progresso tem sido acompanhado por um melhor entendimento do mecanismo da reação, o mecanismo da formação do carbono e do envenenamento pelo enxofre, e as razões da falha mecânica dos tubos do reformador causada pelas altas temperaturas de operação.

2.6.2. Reforma Autotérmica

O processo de reforma autotérmica do metano consiste em uma combinação entre os processos de reforma a vapor e oxidação parcial, no qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (Armor, 1999; Chan et al., 2001; Krumpelt et al, 2002; Ayabe et al., 2003).

O termo autotérmico é utilizado, porque neste processo ocorrem reações exotérmicas e endotérmicas. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial (Ayabe et al., 2003). Isto constitui uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos reatores convencionais, há a utilização de combustão externa de outros combustíveis para a geração de calor (Wilhem et al., 2001).

As reações envolvidas no processo são:



A principal vantagem da reforma autotérmica consiste em que a razão H_2/CO , no gás de síntese produzido, pode ser facilmente ajustada, através da relação $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na alimentação, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado.

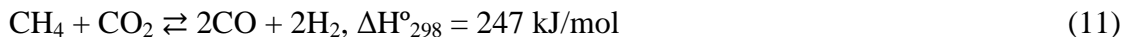
Sendo assim, para aplicações GTL baseadas na síntese de Fischer-Tropsch, a reforma autotérmica produz um gás de síntese com razão H_2/CO próxima a dois a partir de uma baixa razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

No entanto, assim como em outros processos de geração de gás de síntese, os catalisadores utilizados, geralmente à base de níquel, sofrem desativação pela formação de coque em sua superfície (Palm, 2002).

2.6.3. Reforma com CO_2

A reforma do metano com CO_2 ou reforma seca, como também é conhecida, consiste em uma rota alternativa para a produção de gás síntese. Com tanto CO_2 como

co-produto disponível, reagir CO₂ com metano para produzir CO e H₂ poderia ser atrativo (Reação 11). Contudo há problemas sérios incluindo a necessidade de purificar o CO₂, que é frequente impuro (Armor, 1999).



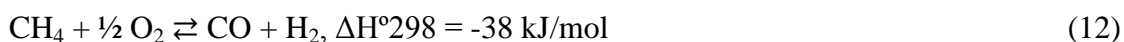
Este processo de reforma é endotérmico, produzindo uma razão H₂/CO igual a 1, sendo adequado à produção de compostos oxigenados e monóxido de carbono com alta pureza. Entretanto, há um maior risco de depósito de carbono, tanto sobre o suporte quanto da fase ativa, quando comparado à reforma a vapor. (Rostrup-Nielsen, 1984, Lercher et al., 1999; Cheng et al., 2001).

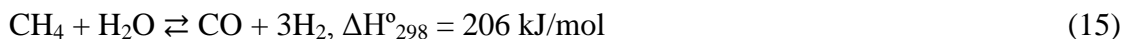
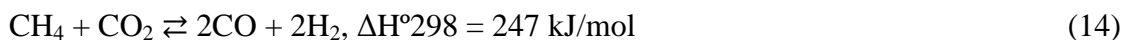
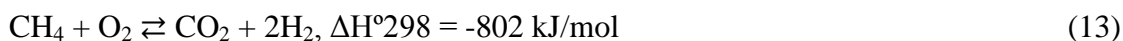
Do ponto de vista ambiental, a reforma com CO₂ é um processo interessante, pois consome gases parcialmente responsáveis pelo efeito estufa, porém, estudos recentes mostraram que em um balanço global, a utilização da reforma com CO₂ não seria capaz de reduzir a quantidade de CO₂ a ponto de minimizar o aquecimento global do planeta (Armor, 1999).

2.6.4. Oxidação Parcial Catalítica

A oxidação parcial catalítica pode ser realizada através de dois mecanismos: indireto, que consiste na combustão seguida da reforma do metano com CO₂ e da reforma com vapor, e o direto que é aquele no qual o metano reage diretamente com O₂, gerando os produtos da oxidação parcial. Estudos mostraram que sob certas condições e com a utilização de certos catalisadores, a formação direta do gás de síntese a partir do metano e do oxigênio é possível (Faith et al., 2000).

O processo de oxidação parcial do metano é o ideal para a tecnologia GTL no que se refere à produção de gás de síntese, uma vez que fornece uma razão H₂/CO = 2, perfeita para os catalisadores atuais da síntese de Fischer-Tropsch.





A reação de oxidação parcial é exotérmica, o que significa economia de energia, ao mesmo tempo em que a presença de O_2 reduz o depósito de carbono a altas temperaturas, aumentando o tempo de vida do catalisador. Porém, é um processo desvantajoso, por necessitar da utilização de O_2 puro. Isto eleva os custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de N_2 (Penã et al., 1996).

O desenvolvimento de tecnologia barata para a produção de O_2 , pode ser uma alternativa para a redução dos custos de produção do gás de síntese. Uma tentativa envolvendo a eliminação da planta de O_2 inclui a concepção de um reator com adição de oxigênio através de membranas seletivas (Rostrup-Nielsen et. al, 2002).

2.7.Métodos de Caracterizações dos Pós

A caracterização dos pós é de fundamental importância devido à relevância das propriedades dos pós sobre processamento da Metalurgia do Pó. Por isso, as características dos pós determina, muitas vezes, a escolha de uma rota de processamento particular (Arunachalam et al., 1991). Como as propriedades dos pós não refletem somente as características das partículas de pós individuais, mas dos agregados de pós e dos vazios existentes nos agregados, a caracterização dos pós é, portanto, um procedimento muito complexo (Kim et al., 1997).

O comportamento dos pós metálicos, durante o processamento, depende das características do pó inicial, tais como: tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula, forma da partícula e estrutura do pó, grau de agregação e aglomeração;

exercendo uma profunda influência na densificação e desenvolvimento da microestrutura (Lenel et al., 1980; German et al., 1985 e Lee et al., 1994).

A técnica de difração de raios-x é muito importante na análise da estrutura cristalina do material (Brundle et al., 1992). Este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros detalhados do reticulado cristalino, assim como o tamanho, a perfeição e a orientação dos cristais. A técnica permite identificar as fases presentes no material.

2.7.1. Método Rietveld de Refinamento de Estrutura

O Método Rietveld (Rietveld, 1967) inicialmente foi criado para os estudos com difração de nêutrons e posteriormente adaptado para a difração de raios-x. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina, a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Este método é utilizado por grande parte dos cientistas de todo o mundo como instrumento para obter informações estruturais de uma dada amostra. Os parâmetros estruturais, tais como: coordenadas atômicas, agitação térmica e parâmetros de rede, são refinados, através do procedimento de minimização das somas em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculada até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental (Cagliote et al., 1958 e Yong et al., 1995).

Na obtenção do difratograma o valor numérico da intensidade I_{exp} é obtido experimentalmente. Em todos os casos, o melhor ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados para todos os I_{exp} , simultaneamente, a partir da minimização do resíduo “S”, dado pela Equação 17.

O ajuste é realizado minimizando a diferença numérica entre os dados experimentais e os dados da função de modelo. A função a ser minimizada é mostrada na Equação 17, onde N representa o número de pontos obtidos no difratograma.

$$S = \sum_{i=1}^N W_i (I_{(exp)i} - I_{(calc)i})^2 = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (17)$$

W_i é o peso de cada intensidade ou ponto medido, I_{exp} é a intensidade observada na i -ésima iteração e I_{calc} é a intensidade calculada na i -ésima iteração, N é o número total de pontos a ser medido, R_{WP} e R_{EXP} são os residuais.

Durante o processo de refinamento os parâmetros envolvidos na Intensidade Calculada e observada da Equação 17, são ajustados até que o erro residual “S” seja minimizado. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R’s, chamados de fatores de confiança. Esses fatores são definidos conforme mostrado nas equações 18, 19 e 20.

$$R_P = \frac{\sum_i^N |I_{(exp)i} - I_{(calc)i}|}{\sum_i^N I_{(exp)i}} \quad (18)$$

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i^N W_i (I_{(exp)i} - I_{(calc)i})^2}{\sum_i^N W_i (I_{(exp)i})^2}} \quad (19)$$

$$R_{EXP} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_i^N W_i (I_{(exp)i})^2}} \quad (20)$$

onde I_{exp} é a intensidade para cada ponto do padrão de difração da amostra experimental, I_{calc} é a intensidade para cada ponto do padrão de difração calculada pelo método, N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados.

O R_{WP} é o fator estatisticamente mais significativo de todos os três fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados, ou seja, a partir da minimização do resíduo “S”, dado pela Equação 17. Alguns fatores, que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado, podem aumentar ou diminuir o valor do R_{WP} , por exemplo: a presença de outras fases no material aumenta o valor do R_{WP} .

O modelo estrutural adaptado por Rietveld apresenta parâmetros da estrutura cristalina que incluem: as coordenadas (x, y e z) da posição dos átomos na célula unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a, b e c) da célula unitária e os ângulos (α , β e γ) entre os vetores; tensões e deformações; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares.

O software usado neste trabalho para o refinamento foi o DBWS-2.16 (Young et al, 2000) escrito na linguagem Fortran IV. Este programa é utilizado para fazer a análise Rietveld a partir de dados coletados com um difratômetro de raios-x com fendas fixas na geometria Bragg-Brentano (ou geometria focalizante) operando em modo contínuo com dois comprimentos de onda fixos ($K\alpha 1$ e $K\alpha 2$), ou com um feixe de luz síncroton de intensidade variável, ou ainda com um feixe de nêutrons com energia fixa.

2.7.2. Espectroscopia de Impedância Elétrica

A espectroscopia de impedância elétrica (EIE) é uma técnica experimental anteriormente usada em eletroquímica de líquidos, porém, estudos recentes realizaram adaptações, que permitiram realizar análises em sólidos (N.Guillet, 2001). Esta técnica vem sendo continuamente desenvolvida ao longo dos anos, e tem a vantagem de poder-se, através dela, analisar fenômenos de transporte de cargas elétricas, que podem aparecer em materiais submetidos a um campo elétrico oscilante.

A técnica consiste em trabalhar com uma corrente alternada, mas especificamente uma tensão senoidal U de frequência f (frequência angular $\omega=2\pi f$) onde: $U = U_0 \cdot \exp(j\omega t)$.

Experimentalmente, um gerador aplica uma tensão senoidal $U(\omega)$ entre as superfícies da amostra, colocada entre dois eletrodos de metal. Esta tensão produz uma corrente de onda senoidal no material, que sofre uma mudança de fase, descrita nas equações abaixo:

$$I = I_0 \exp(j\omega t + \varphi) \quad (21)$$

Onde φ é a fase de corrente/tensão, ω a frequência angular e I_0 a corrente máxima.

A impedância é definida pela razão: U/I . Ela é um número complexo composto por uma parte real $Re(Z) = Z'$ e uma parte imaginária $Im(Z) = Z''$, representadas na equação abaixo:

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(-i\varphi) = Z' + jZ'' \quad (22)$$

A EIE é usada para desenhar no plano complexo, as mudanças $-Z''(\omega)$ e $Z'(\omega)$, para diferentes valores de ω . Esta representação no plano complexo é chamado de diagrama de Nyquist.

A interpretação das curvas de EIE é feita por modelagem da resposta do material com um circuito equivalente. Então, uma segunda etapa consiste em atribuir, a cada elemento deste circuito, um fenômeno físico relacionado ao material. A impedância Z de um homogêneo forte isotrópico é reduzida a uma resistência ôhmica pura no caso de um condutor perfeito, e uma capacidade pura para um isolante perfeito, e um circuito RC em paralelo com uma componente misto (Semicondutor).

A forma do diagrama experimental de Nyquist permite a obtenção de um modelo para o sistema eletrodo/amostra/eletrodo, com impedância global de $Z(\omega)$, com um circuito elétrico composto de uma combinação de elementos capacitivos C e resistivos R .

A Figura 2.3 representa esses diferentes circuitos.

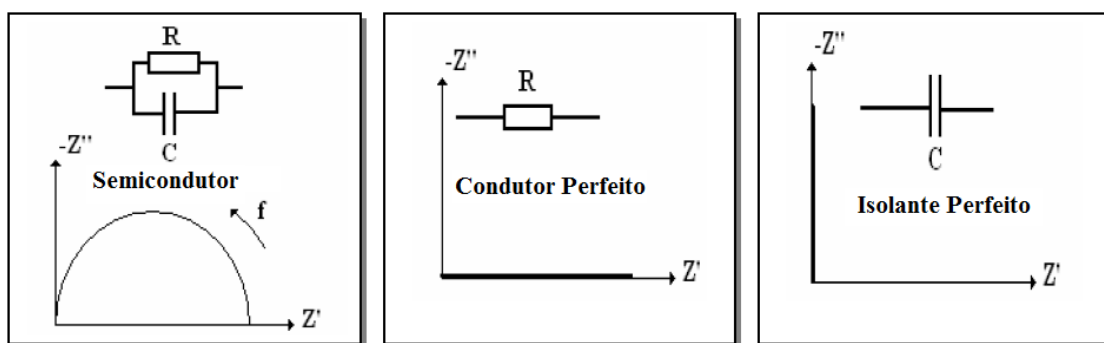


Figura 2.3 - Diagramas de Nyquist para diferentes tipos de materiais.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. Metodologia

O trabalho foi dividido em duas partes. A primeira consistiu na obtenção de pós cerâmicos a base de óxidos mistos do tipo ABO_3 a base de cério, para aplicações, catalíticas e de transporte iônica, de uma fase com elevada pureza, onde para obtenção desta fase, partiu-se de reagentes PA. Em seguida foi proposto um tratamento de uma matéria-prima composta por um complexo mineral natural (rejeito) de monazita-alanita extraída no estado de Goiás, para obtenção de uma fase pirocloro do tipo $TR_2Ce_2O_7$ ($TR = La, Ce, \dots$). Para isso foi utilizado um processo de fusão alcalina, obtendo-se um material que poderá servir como base, na obtenção de materiais mais nobres.

3.1. Síntese dos Pós Cerâmicos para Obtenção da Perovskitas ABO_3

Para a síntese dos pós foram utilizados: EDTA ácido (99% de pureza), hidróxido de amônia (solução 25%), ácido cítrico (99% de pureza), nitrato de cério anidro (99% de pureza), nitrato de bário (99% de pureza), todos da marca Sigma-Aldrich e água deionizada. Um aquecedor/agitador foi utilizado para obtenção do gel (modelo Tecnal TE-0853) e um pHmetro (modelo Digimed DM-22) para controles de temperatura e pH, respectivamente. Para calcinação foi utilizado um forno tipo mufla (modelo EDG 3P-S) com temperatura programável.

O pó cerâmico $BaCeO_{3-\delta}$, foi sintetizado através do método complexo de combinação de EDTA ácido e citrato. O fluxograma apresentado na Figura 3.1 ilustra a metodologia experimental utilizada no processo.

Inicialmente calculou-se a quantidade apropriada dos nitratos a serem utilizados: nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$ e nitrato de cério, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. As quantidades foram pesadas e em seguida diluídas em água deionizada e misturadas, obtendo-se uma solução de mistura de nitratos (Solução 1). A razão molar de EDTA ácido ($C_{10}H_{16}N_2O_8$): ácido cítrico ($C_6H_8O_7$): íons metal total foi controlada

aproximadamente na razão de 1:1,5:1. Preparou-se uma solução de EDTA ácido e hidróxido de amônia (NH_4OH) (1g:10ml), que foi submetida a aquecimento e agitação durante um tempo suficiente para tornar uma solução límpida. O passo seguinte foi misturar as soluções: solução de nitratos e solução de EDTA ácido e hidróxido de amônia, obtendo uma nova solução (Solução 2). A quantidade apropriada de ácido cítrico foi introduzida na solução e submetida a aquecimento/agitação, sendo em seguida feito o ajuste do pH em 10 através da adição de hidróxido de amônia. Posteriormente, a solução final foi submetida a aquecimento (80°C) e sob agitação simultânea durante um tempo suficiente para evaporação da água presente na solução e como resultado compondo-se assim um gel. O gel obtido foi colocado no forno tipo mufla a temperatura de 230°C durante 3 horas, para formação do pó primário. Por fim, o pó foi calcinado a temperatura de 950°C por 5 horas, obtendo-se o pó de composição final.

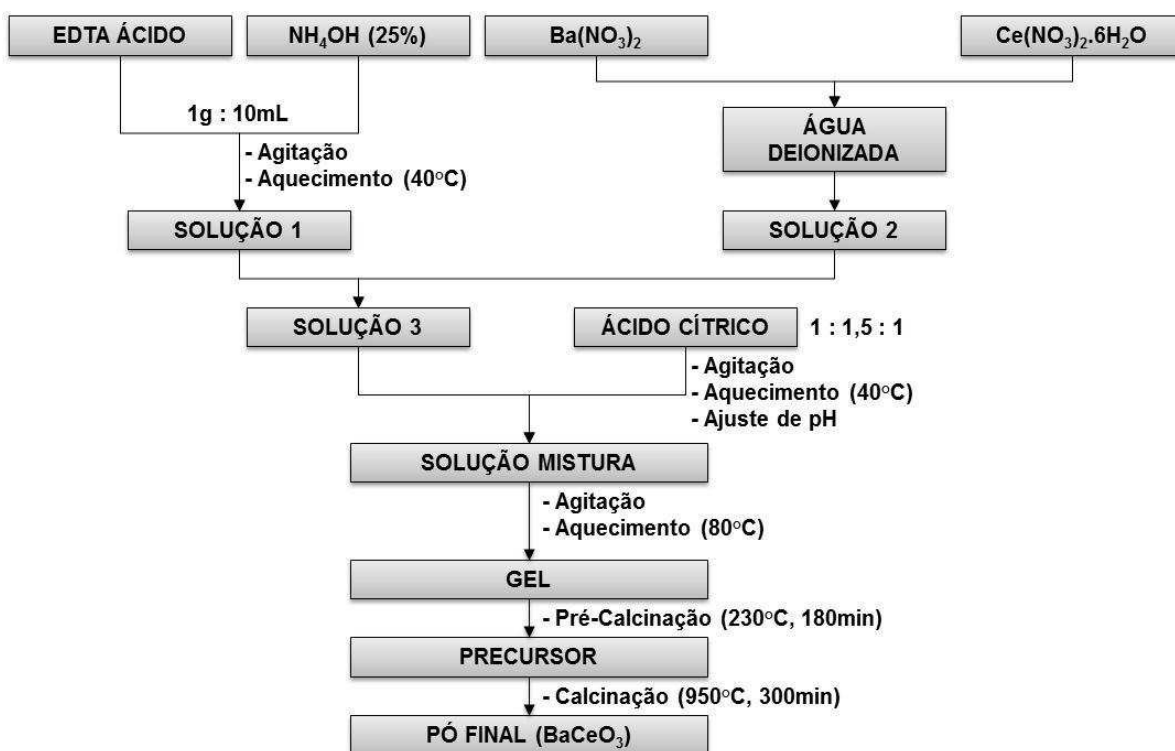


Figura 3.1 - Fluxograma que representa o procedimento experimental para síntese da membrana pelo método complexo combinando EDTA-citrato para o pó cerâmico



3.1.1. Caracterização dos Pós

As técnicas a seguir foram utilizadas para caracterização dos pós cerâmicos sintetizados a partir da rota metodológica proposta. Em resumo, as técnicas permitiram os seguintes estudos:

- Verificação da estrutura cristalina por Difração de Raios-X (DRX);
- Estudo morfológico e de composição química por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET/EDS);
- Determinação da área superficial a partir do método BET (Brunauer-Emmet-Teller).

3.1.1.1. Análise térmica diferencial (TG/ATD)

A análise térmica diferencial (TG/ATD) é um método utilizado para determinar as temperaturas correspondentes as mudanças no material de acordo com o tratamento térmico.

Consiste em medir a diferença de temperatura entre uma amostra (T_e) e uma referência (T_r) (material termicamente inerte) em função do tempo ou temperatura, quando submetidos a uma variação programada da temperatura, com atmosfera controlada.

A ATD é geralmente associada a uma análise termogravimétrica (TG), que permite medir a variação da massa de uma amostra de acordo com a temperatura de processamento calor. Esta mudança de massa pode ser uma perda de massa como a emissão de vapores ou ganho de peso na determinação de um gás, por exemplo.

O aparelho utilizado foi do tipo SETARAM TG-DTA 92, equipado com uma microbalança e um forno de grafite (temperatura máxima de 1600°C). Todo o processo é controlado por um computador (software específico), o que permite o rastreamento simultâneo da curva da variação da massa da amostra e a curva de análise térmica diferencial.

3.1.1.2. Difração de Raios – X (DRX)

Os pós cerâmicos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (Difratômetro de Raios-X Shimadzu DRX - 6000), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, cujo o comprimento de onda λ é igual a 1,5406 Å, para identificar as fases cristalinas. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ variáveis em passos de 0,02° e tempo de passo de 1 segundo na temperatura ambiente de 25°C. A partir dos difratogramas foi realizado um refinamento pelo método Rietveld para determinação do tamanho médio de cristalito e outros parâmetros cristalográficos dos materiais obtidos. Os difratogramas de Raios-X foram comparados com os padrões.

O método de Rietveld é um método de análise de refinamento de estruturas cristalinas, no qual, todos os fatores de contribuições para as intensidades medidas podem ser simultaneamente refinadas até que a diferença entre as amostras experimentais e calculadas (Residual) seja minimizada. O programa DBWS Tools versão 2.16 usa o algoritmo Newton - Raphson para refinar e quantificar essas intensidades medidas. O ajuste dos picos do difratograma é realizado com o perfil da função Pseudo - Voigt modificada, contendo as contribuições Lorentziana e Gaussiana (Wilson, 1995).

A largura total a meia altura (FWHM), extraída do difratograma, é usada para calcular o tamanho e a microdeformação dos cristalitos e os parâmetros da estrutura cristalina de cada fase. A correção instrumental da largura total a meia altura é calculada com o FWHM da amostra experimental e amostra padrão de referência (LaB_6).

3.1.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica permite analisar em detalhe a morfologia e textura dos grãos que constituem o material, a partir de imagens digitais obtidos pelo bombardeio de

elétrons sobre a amostra. O aparelho utilizado, tipo PHILIPS XL30, tem uma resolução máxima de 10 nm.

3.1.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução para caracterizar as amostras, tanto em termos de determinação da composição (modo de difração) como em termos visualização morfológica (modo imagem), em ampliações em escala nanométricas.

Em um MET, os elétrons passam através do material, onde a espessura da amostra a ser observada é suficientemente pequena, de modo a ser "transparente" aos elétrons. Os elétrons devem estar muito energizados: a tensão de aceleração do MET comumente utilizados nessas análises variam entre 80 e 200 kV.

O aparelho utilizado é um microscópio eletrônico de alta resolução TECNAI G2 com uma tensão de aceleração de 200 kV, um comprimento de onda associado 2,51pm e uma lente objetiva do tipo super-twin. O feixe de elétrons é emitido em um vácuo de cerca de $30 \cdot 10^{-6}$ Pa com aquecimento de 1550°C em um cristal de lantânio hexabórico (LaB₆). As imagens obtidas com uma ampliação de até um milhão de vezes, podendo ser alcançado uma resolução de até 0,248 nm. Esta unidade é equipada com espectrômetro por energia dispersiva de raios-X (EDX), para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas dos elementos químicos presentes nas amostras.

3.1.1.5. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)

As medidas de área superficial específica, diâmetro e volume de poro e a isoterma de adsorção dos pós foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, seguindo o modelo proposto por BET (Brunauer, Emmett e Teller). O método de BET considera o volume de nitrogênio adsorvido na superfície dos sólidos por

interações físicas, a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3, a baixa temperatura e pressão.

Para a realização deste ensaio, foi utilizado um medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E “Surface and Pore Analyser”, equipado de software para determinação da área superficial específica. As amostras foram desgaseificadas por 3h a 300°C para remover qualquer material fisissorvido no interior dos poros e na superfície do material.

A área superficial e o tamanho médio das partículas foram determinados com base na relação geométrica dada na Equação (23).

$$D_{BET} = (6/S_{BET} \cdot \rho) \quad (23)$$

na qual D_{BET} é o diâmetro médio de partícula, S_{BET} é a área superficial específica e ρ é a densidade teórica.

3.1.2. Propriedades Elétricas

As medidas de condutividade foram determinadas utilizando Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) sob atmosfera ambiente, na faixa de temperatura 300-950°C. O analisador de impedância SOLATRON SI 1260 AC foi usado na faixa de frequência de 10^{-1} Hz à 10^7 Hz. Para uma dada temperatura, cada medição foi realizada após o aquecimento preliminar durante 20 min em atmosfera neutra. As amostras policristalinas BCO foi utilizada na forma de pastilhas cilíndricas com espessura e , inicialmente, comprimidas a uma pressão de 5 kbar. Em seguida, foram colocados entre dois eletrodos de platina cilíndrico com superfície S , os dois eletrodos de platina fazem contato com a amostra por pressão com a ajuda de uma mola (Figura 3.2).

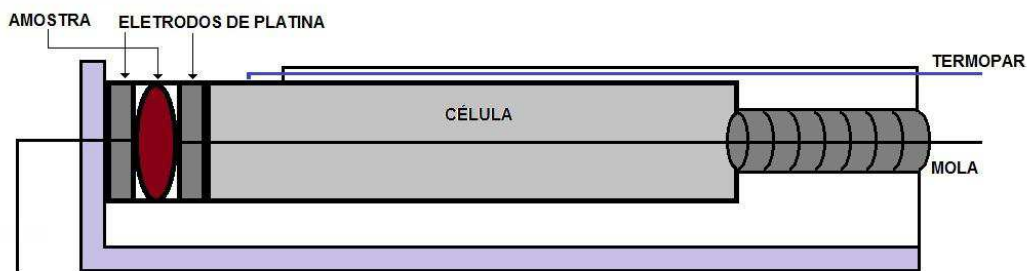


Figura 3.2 - Dispositivo para medidas de Impedância Elétrica.

3.1.3. Testes Catalíticos

Para caracterizar as propriedades catalíticas, foi utilizado um sistema dimensionado, específico para essa etapa, tendo como base a análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-Bruker) do gás após a sua interação com da amostra: nessa abordagem, a mistura de gases (ar-CH₄) é injetado em uma plataforma de distribuição de gás em um reator cilíndrico em que o pó de BCO (100 mg) foi colocada em uma barquinha entre dois separadores porosos inertes (detalhe da Figura 3.3).

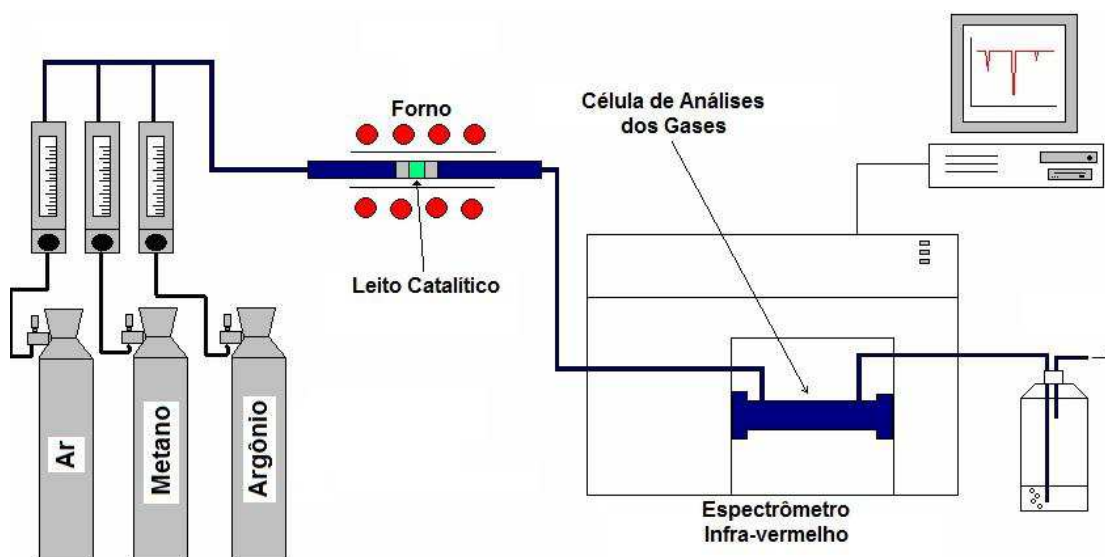


Figura 3.3 – Sistema com o FTIR para a realização dos testes catalíticos.

O equipamento utilizado para a realização dos testes catalíticos encontra-se instalado no laboratório IM2NP (Institut Materiaux Microelectronique et Nanosciences de

Provence da Universidade do Sul de Toulon – Var). Este aparelho é composto por três partes:

- i. sistema de alimentação
- ii. sistema reacional
- iii. sistema de análise

i. Sistema de alimentação

Neste sistema, a mistura gasosa é alimentada no reator com uma vazão de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($9,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar e $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de CH_4). A alimentação de gás no reator é feita por uma mistura, realizada a partir de uma linha gasosa composta por uma bateria de cilindros dos gases comerciais. A mistura é feita diluindo o gás metano no ar, obtendo-se uma concentração de 2.500 ppm de metano. A mistura gasosa é conseguida usando um misturador. Um medidor de fluxo equipado com um sistema eletrônico mantém o fluxo de monóxido de carbono constante para todos os ensaios catalíticos realizados.

ii. Sistema reacional

O sistema reacional consiste de um tubo de aço inoxidável com 0,5 cm de diâmetro interno, onde 100 mg do catalisador é colocado na forma de pó em uma barquinha entre dois separadores porosos inertes aos gases de alimentação. Este sistema é colocado dentro de um forno tubular, que contém um controlador que, permite ajustar a temperatura dos testes catalíticos. Um termopar conectado a um computador é utilizado para verificar a temperatura de trabalho, e a análise é feita utilizando um programa específico, que permite traçar a evolução da temperatura dentro do leito catalítico em função do tempo durante os testes catalíticos.

iii. Sistema de análise

Os gases efluentes do reator são encaminhados para análise em uma célula, a qual consiste de um tubo de quartzo, onde duas pastilhas de KBr são colocados nos

dois terminais. A célula é colocada no espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros são registrados com uma resolução de 8 cm^{-1} , o campo de varredura de comprimento de onda varia entre 400 e 4000 cm^{-1} (o domínio do comprimento de onda entre $2,5$ e $25\text{ }\mu\text{ m}$) e o tratamento e análise de espectros registrados são feitas utilizando o software Winfirst. Este software permite a visualização e processamento de espectros de transmissão ou absorção, a determinação das áreas das bandas de absorção de vibrações e, posteriormente, podem ser relacionadas com as concentrações dos gases na mistura.

Antes de realizar a primeira medida, foi introduzido no sistema de reação um gás inerte (argônio), a temperatura de 400°C , para remover traços de umidade e de gases atmosféricos (O_2 ou CO_2), que pudessem existir no reator, ou vestígios de gás a partir de medidas realizadas anteriormente aos testes. Uma segunda medição, com a mistura ar-metano na ausência do catalisador, é executada e o espectro resultante é registrado e gravado no FTIR. Em seguida, é realizada uma nova medição na presença do catalisador após atingir a temperatura ideal de trabalho. O fluxo de gás é mantido constante (10 mLmin^{-1}) em todos os testes catalíticos.

Um programa é usado para executar ações específicas previstas para monitorar a resposta da função catalítica com o tempo. Este dispositivo faz com que seja possível alcançar as seguintes informações:

- A natureza qualitativa dos gases produzidos durante a reação;
- A determinação da temperatura de funcionamento do catalisador, pois é um fenômeno termicamente ativado;
- Acompanhamento da cinética dos catalisadores, através do conhecimento dos valores das concentrações do gás ao longo do tempo.

Os resultados da análise são apresentados sob a forma de espectros de infravermelho, FTIR e medidos a cada 30 segundos durante uma hora. A variação da intensidade das bandas de CO_2 é utilizada para determinar a evolução da eficiência catalítica em função do tempo e temperatura. Todas as medidas foram realizadas mais de uma vez para verificar a reprodutibilidade e a estabilidade das amostras.

3.2. Obtenção da Fase Pirocloro do Tipo $TR_2Ce_2O_7$ a Partir do Mineral Monazita–Alanita

O processo de obtenção da fase pirocloro começa com a fusão alcalina, usando carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, o que permite separar elementos de terras raras de fosfatos e silicatos. Todos os reagentes utilizados nesse processo são de elevada pureza, da marca Sigma-Aldrich. O processo é baseado na reação de troca de par, em que os fosfatos e silicatos de cério e lantânio reagem com um reagente alcalino, para produzir carbonato de sódio solúvel, e uma mistura de óxido de terras raras insolúveis.

O processo de extração envolve cinco etapas sucessivas:

- i. Preparação da fonte mineral inicial;
- ii. Reação alcalina do estado sólido;
- iii. Solubilização e tratamentos químicos;
- iv. Separação (filtração);
- v. Precipitação (adição de reagente).

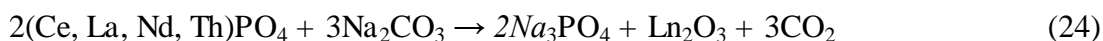
3.2.1. Preparação de Fonte Mineral

A fonte mineral foi obtida na forma de uma rocha que foi triturada e moída. O material em pó foi então peneirado, utilizando-se peneiras de -80+200, -200+250 e -250+400 mesh para separar partículas finas e grossas. Amostras com dimensões de grãos de tamanho inferior a -250+400 mesh foram selecionados para este trabalho. Amostras em pó foram aquecidas em um forno a 650° e entre 1000°C, para remover materiais orgânicos. Durante esta etapa as amostras foram analisadas por EDX da microsonda acoplada ao MET.

3.2.2. Reação Alcalina do Estado Sólido

Após a queima do mineral, o pó obtido a partir de peneiração foram fundidos sob ar, a 900°C, usando um bico de Bunsen, em um cadinho de platina, sob agitação. Uma quantidade excessiva de carbonato de sódio (dez vezes a composição estequiométrica) foi utilizado neste processo de fusão.

O processo de fusão alcalina usando carbonato de sódio ou hidróxido de sódio pode ser representado pelas reações (24) e (25), seguintes, representadas nas proporções estequiométricas. O excedente dos reagentes de sódio não está indicado.



O Ln_2O_3 representa uma complexa mistura de óxidos resultantes: La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 , etc. Como estas reações (24) e (25) ocorrem sob atmosfera ambiente, uma fase de dióxido de cério estável é formada devido a presença de oxigênio o ar (isto pode ser representado pela reação: $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$). Foram utilizados os dois compostos alcalinos, onde o processo de fusão alcalina, utilizando hidróxido de sódio, mostrou-se mais eficiente que o processo de carbonato de sódio. O produto da fusão foi moído e lavado com água destilada aquecida (a 60-65°C), o fosfato de sódio solúvel foi então separado por filtração da fase sólida contendo óxidos de lantanídeos. Nesta etapa, as fases a base de silicato de fósforo são consideradas totalmente eliminados.

3.2.3. Solubilização

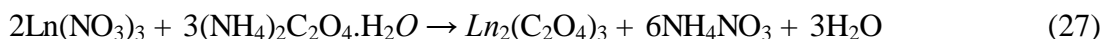
Nesta etapa, o resíduo foi solubilizado em ácido nítrico concentrado a quente (70%), onde uma solução de nitrato de terras raras foi obtida. Isto é ilustrado pela reação (26) abaixo (Ln representa os elementos terras raras presentes nas misturas):



Para evitar a perda de vapores ácidos, um condensador de Graham com refluxo foi usado na parte superior do Erlenmeyer.

3.2.4. Precipitação e Calcinação

Após dissolução em meio ácido, adicionou-se oxalato de amônio, obtendo oxalatos de terras raras na forma de precipitado. O precipitado foi seco em estufa a 70°C e caracterizado por análise termogravimétrica (TG-DTA), o que permitiu identificar a perda de massa, bem como os efeitos relacionados às transformações exotérmicas e endotérmicas durante o processo de aquecimento. A equação química abaixo representa a reação de formação do oxalato de terra rara precipitado:



Após o processo de secagem, os oxalatos foram aquecidos a 900°C em um forno para se obter uma mistura de óxidos de terras raras. O passo final é a formação de óxidos ($\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ou sistemas mistos). A Figura 3.4 resume o processo de separação química.

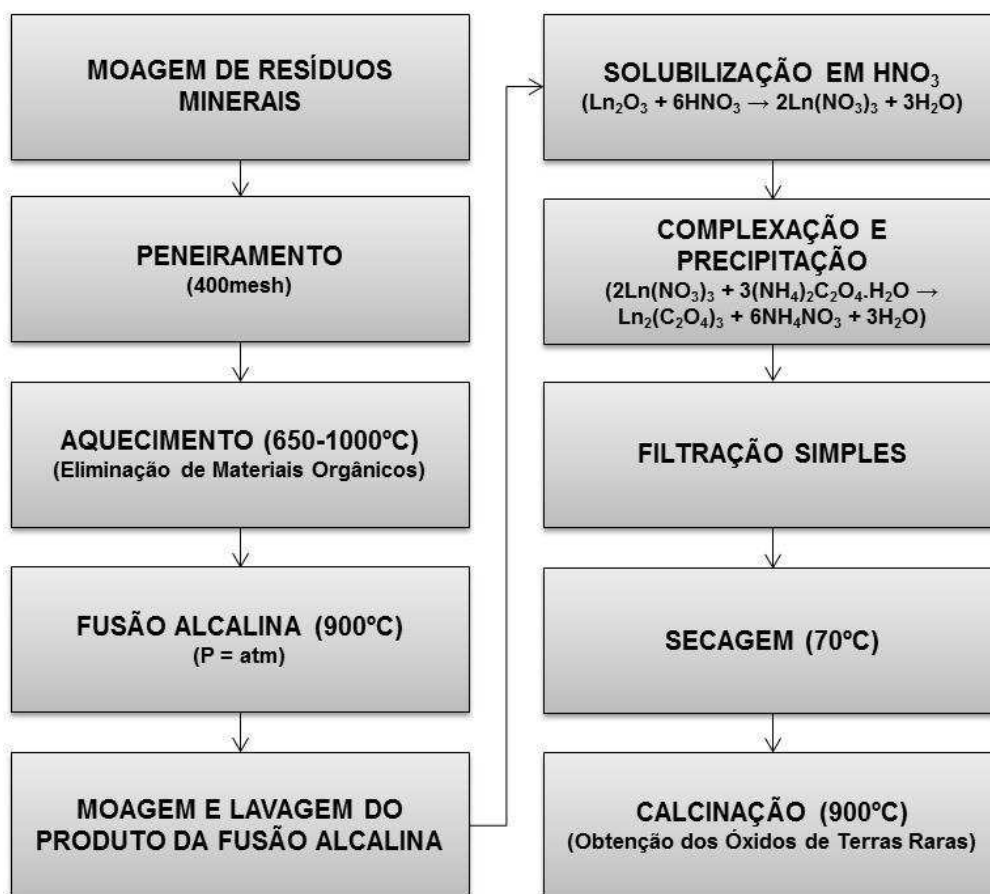


Figura 3.4 - Fluxograma do processo de obtenção dos pós dos óxidos de terras raras.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

4.1.A Fase Perovskitas ABO_3

4.1.1. Análises Estruturais

A formação da fase perovskita foi acompanhada por análises térmicas utilizando uma balança termogravimétrica. Um cadinho de alumina foi utilizado para análises térmicas em atmosfera de ar numa faixa de temperatura de 20 - 1200°C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C.min⁻¹. A Figura 4.1 a fase final desejada ($\text{BaCeO}_{3-\delta}$) é obtida a temperaturas próximas de 1000°C. A primeira perda de massa (curva 1), relacionada a um pico endotérmico (curva 2) esta relacionada a perda de água e amônia, ainda presentes na amostra. As perdas de massa seguintes, relacionadas a picos exotérmicos, são referentes as formações de monóxido e dióxido de carbono respectivamente.

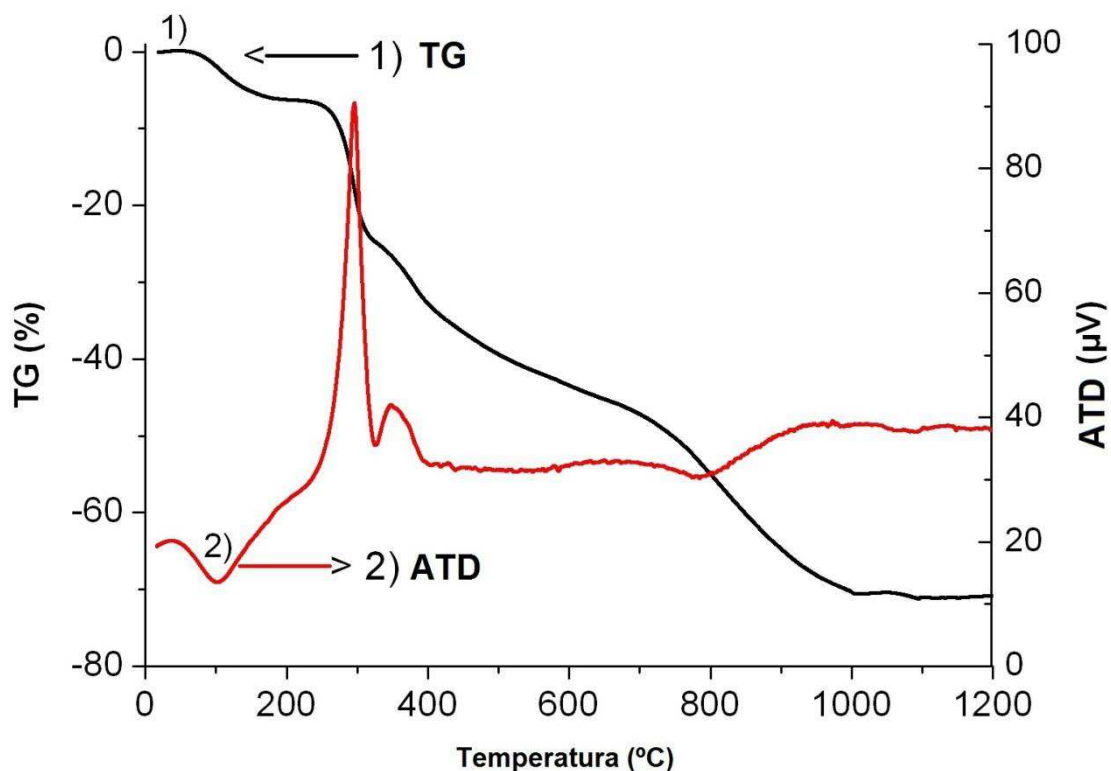


Figura 4.1- TG/ATD do pó precursor $\text{BaCeO}_{3-\delta}$.

A Figura 4.2 apresenta as fotomicrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó de $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ obtido pela metodologia de síntese proposta. As micrografias foram obtidas com ampliações de 2000x (A) e 10000x (B) e 4000x(C). Partículas submicrométricas (tamanho <1 micron), na forma de pequenos bastonetes formam aglomerados (Figura 4.2B). A Figura 4.2C foi obtida a partir de pó sintetizado com um pH diferente (pH=6) de outras figuras (pH=10). Nela pode-se ver a formação de uma possível fase secundária indesejável (indicada na figura), o que confirma a escolha do pH de síntese 10.

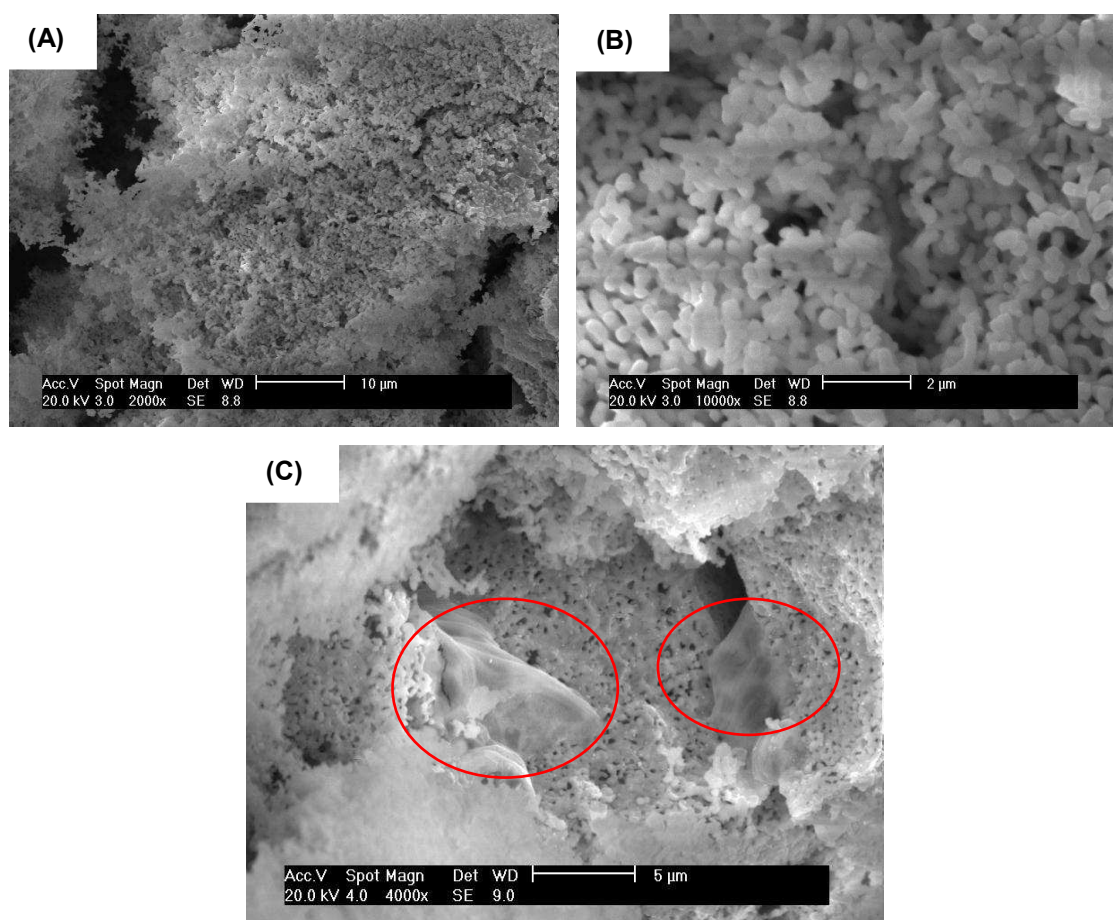


Figura 4.2 - Microscopias eletrônicas de varredura do pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ obtido através do método de complexação EDTA – Citrato modificado. Ampliação de (A) 2000x, (B) 10000x e (C) 4000x.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), da partícula do pó $\text{BaCeO}_{3-\delta}$, ilustrado na Figura 4.3, apresenta o formato irregular, não uniforme de acordo com os resultados apresentados pela análise de microscopia eletrônica de

varredura. Na imagem da microscopia eletrônica de transmissão, foram colocados os resultados das análises por energia dispersiva espectroscópica (EDX), onde sugere-se as percentagens dos elementos presentes no composto. Verifica-se as presenças apenas dos elementos cério e bário (o oxigênio não foi quantificada), e que eles são encontrados em proporção estequiométrica (considerando os erros experimentais).

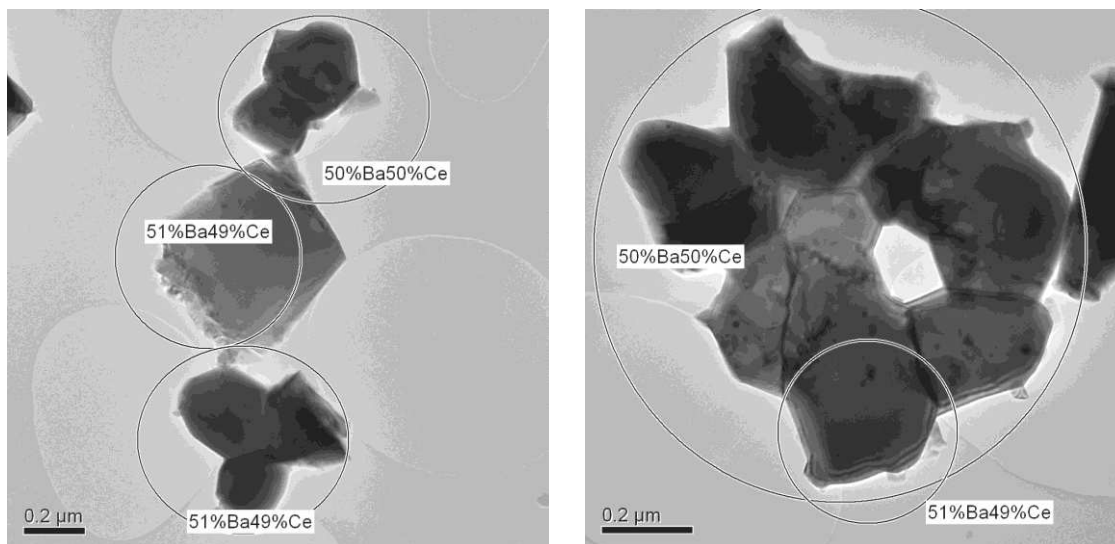


Figura 4.3 - Microscopias eletrônicas de transmissão do pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ obtido através do método de complexação EDTA – Citrato modificado, bem como as proporções estequiométricas obtidas pela análise EDX.

As amostras de BCO obtidas, foram submetidas a análises por difratometria de raios X, cujos resultados foram refinados, utilizado o método de Rietveld.

A Figura 4.4 apresenta o difratograma de raios-X do material $\text{BaCeO}_{3-\delta}$, juntamente com o refinamento da análise de estrutura obtidos a partir do método Rietveld. A fase identificada foi também confirmada a partir da carta padrão JCPDS n° 22-0074 (Bassano et al, 2009). A mesma foi obtida com o pH de formação do gel durante a síntese igual a 10,0. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros cristalográficos obtidos com base nos difratogramas e do refinamento pelo método Rietveld.

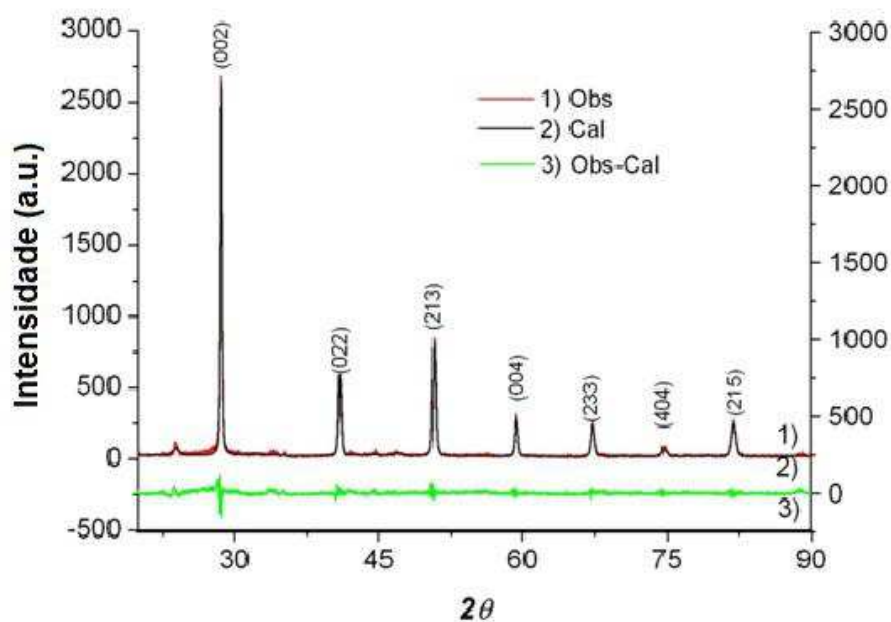


Figura 4.4 - Refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios X para o pó cerâmico $\text{BaCeO}_{3-\delta}$.

Tabela 4.1 - Resultados de refinamento Rietveld da fase ortorrômbica ($\text{BaCeO}_{3-\delta}$): parâmetros de rede, volume celular, densidade, parâmetros de perfil (U, V, W), coordenadas atômicas.

Parâmetros Estruturais (*)			
a (Å)	b (Å)	c(Å)	V(Å) ³
6,233 (0.004)	6,212 (0.003)	8,774 (0.002)	339,811
Densidade Calculada (ρ em g.cm ⁻³)	6,363		
U,V e W	U = 0,1388 ; V = -0,0336 ; W = 0,0317		
Coordenadas Atômicas (*)			
	X	Y	Z
Ba1	-0,0054 (0,001)	0,0180 (0,0008)	0,2500
Ce1	0,0000	0,5000	0,0000
O1	0,185 (0,012)	0,783 (0,012)	0,2500
O2	-0,2588 (0,010)	0,2655 (0 ,011)	0,0432 (0,0034)
Fatores R			
	Rp =13,21%	Rwp = 17,3%	Rexp = 11,7%

(*) Entre parênteses, os desvios-padrão

Foi utilizado o teste de Williamson-Hall (WH) para avaliar o efeito do tamanho da partícula e a sua microdeformação. O gráfico de WH (Figura 4.5) foi obtido utilizando a relação matemática:

$$\frac{\Delta(2\theta)\cos(\theta_{hkl})}{\lambda} = \frac{1}{D_{(hkl)}} + 2\varepsilon_{(hkl)} \frac{2\sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \quad (28)$$

e plotagem em um gráfico (X, Y) dos valores experimentais de:

$$Y = \frac{\Delta(2\theta)\cos(\theta_{hkl})}{\lambda} \quad (29)$$

e

$$X = \frac{2\sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \quad (30)$$

Nestas expressões:

- $D_{(hkl)}$ é o tamanho de cristalito médio ou comprimento de coerência em função dos índices hkl;
- θ é o ângulo de Bragg;
- $\Delta(2\theta) = (\Delta(2\theta)_{\text{exp}} - \Delta(2\theta)_{\text{stand}})$ é a contribuição experimental da largura a meia altura (FWHM) dos picos de Bragg (hkl), assumindo que os perfis são estritamente Lorentziano;
- $\Delta(2\theta)_{\text{exp}}$ é a largura a meia altura do pico de Bragg;
- $\Delta(2\theta)_{\text{stand}}$ é a contribuição instrumental obtida a partir de uma amostra padrão cristalizada;
- λ é o comprimento de onda de raios-X;
- $\varepsilon_{(hkl)} = \Delta d / d_0 = (d - d_0) / d_0$ é a microdeformação.

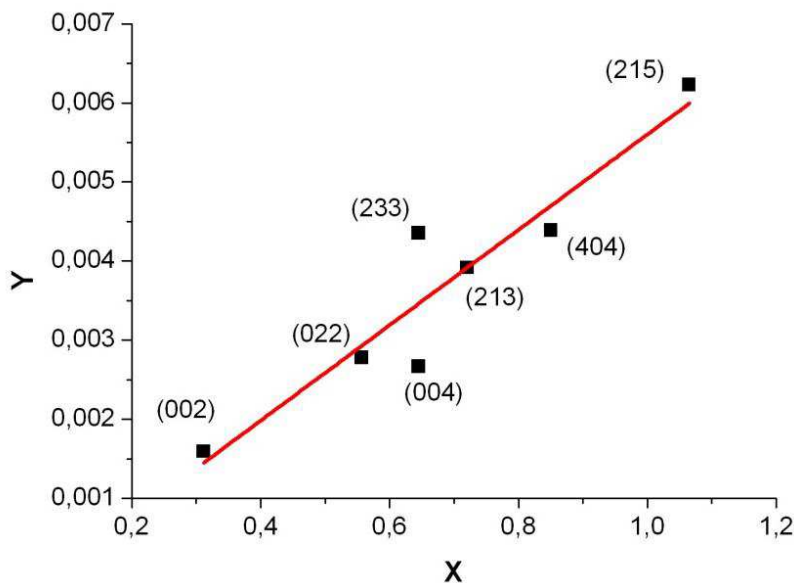


Figura 4.5 – Gráfico de Williamson-Hall para o BaCeO_{3-δ}: D=233 nm, $\epsilon=0,0031$.

A correlação linear foi utilizado para determinar os dois valores: $D = 233 \pm 40$ nm e $\epsilon = 0,003 \pm 0,001$.

As propriedades texturais do material sintetizado são detalhadas na Tabela 4.2, onde se observa a área superficial específica e o volume de poro das perovskita BaCeO_{3-δ} obtida pela metodologia proposta. A perovskita BaCeO_{3-δ}, apresentou área específica na mesma ordem de grandeza que a apresentada por Bassano et al. (2009). Essa diferença pode ser explicada pelas diferenças das metodologias de sínteses (reação de estado sólido), bem como na temperatura e o tempo de calcinação.

Tabela 4.2- Propriedades texturais do pó de BaCeO_{3-δ} obtido a partir da rota proposta com base no método de complexação EDTA – Citrato modificado.

Área específica (m ² g ⁻¹): S _{BCO}	4,5
D (S _{BCO} = 6/ρD)	210 nm
Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,0038
Diâmetro de poro (nm)	3,114

4.1.2. Propriedades Elétricas

A Figura 4.6.a mostra as séries de representações de Nyquist, com dados de impedância em função da temperatura. Para interpretar os semi-círculos da figura, foi necessário utilizar um circuito equivalente elétrico específico envolvendo uma resistência R e um termo dependente da frequência $(jC\omega)^n$ em vez do termo de capacitância ideal $(jC\omega)$: e CPE o elemento de fase constante. O expoente n caracteriza a heterogeneidade do policristalino (com porosidades).

Na Figura 4.6.b, o R_{CT} denota resistência elétrica total e CPE representa o capacitor imperfeito.

A interseção dos semi-círculos com o eixo horizontal (valores Z') diretamente fornece o valor de R .

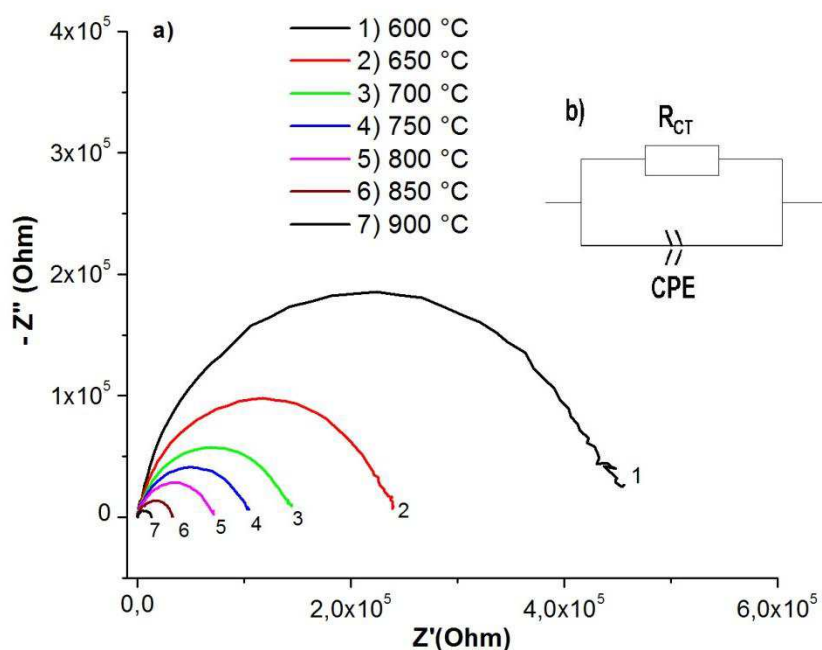


Figura 4.6 – a) Representação de Nyquist de impedâncias elétricas obtidas para BaCeO_3 na faixa de temperatura de 600°C-900°C, e b) modelo de circuito equivalente com os componentes R e CPE.

A Figura 4.6.a ilustra a diminuição da resistência com a temperatura para o determinado comportamento do condutor. Os espectros de impedância do BaCeO_3

podem ser interpretados como a mistura de elementos de condução eletrônica e iônica. Além disso, os gases adsorvidos, particularmente a água, contida na atmosfera pode introduzir uma contribuição protônica. Efetivamente, utilizada a elevadas temperaturas permite a geração de vacâncias de oxigênio, o que associado ao próton induziria a transferência de carga e condução iônica.

Conforme pode ser visualizado na Figura 4.7, o logaritmo da condutividade versus $10^3/T$ não é linear: ele mostra várias mudanças elétricas. Essas modificações elétricas podem estar relacionadas às mudanças estruturais conhecidas de BaCeO_3 proposto na literatura (Lin et al, 2007, Genet et al, 1999): à medida que aumenta a temperatura, a estrutura do BaCeO_3 passa sucessivamente de ortorrômbica P (primitivo, $\text{Pnma } D_{2h}^{16}$) para ortorrômbica I (centrado, $\text{Imma } D_{2h}^{28}$), em seguida para romboédrica (hexagonal, $\text{R3c } D_{3d}^6$) e, finalmente cúbica ($\text{Pm3m } O_h^1$). Em temperaturas abaixo de 550°C , as duas fases ortorrômbica de BaCeO_3 são associadas a duas energias de ativação de 0,21 (ortorrômbica P) e 0,31 eV (ortorrômbica I). Para temperaturas intermediárias, a estrutura da perovskita BaCeO_3 é romboédrica (hexagonal) com uma energia de ativação de aproximadamente 0,24 eV. Finalmente, a temperatura elevada, o BaCeO_3 adquire a estrutura perovskita cúbica ideal: a energia de ativação encontrada é de aproximadamente 0,9 eV. A forte mudança na condutividade observada acima de 800°C pode ser atribuído primeiro à instabilidade dos átomos na estrutura de baixa temperatura do BaCeO_3 (com grandes deslocamentos térmicos dos átomos de oxigênio nas fases ortorrômbica e romboédrica): estas instabilidades (visualizado a 400°C) podem estar ligadas à existência de estequiometria com o oxigênio. As vagas resultantes de oxigênio também podem ser associadas às prováveis mudanças na valência de cério (Ce^{4+} pode ser facilmente reduzido a Ce^{3+}).

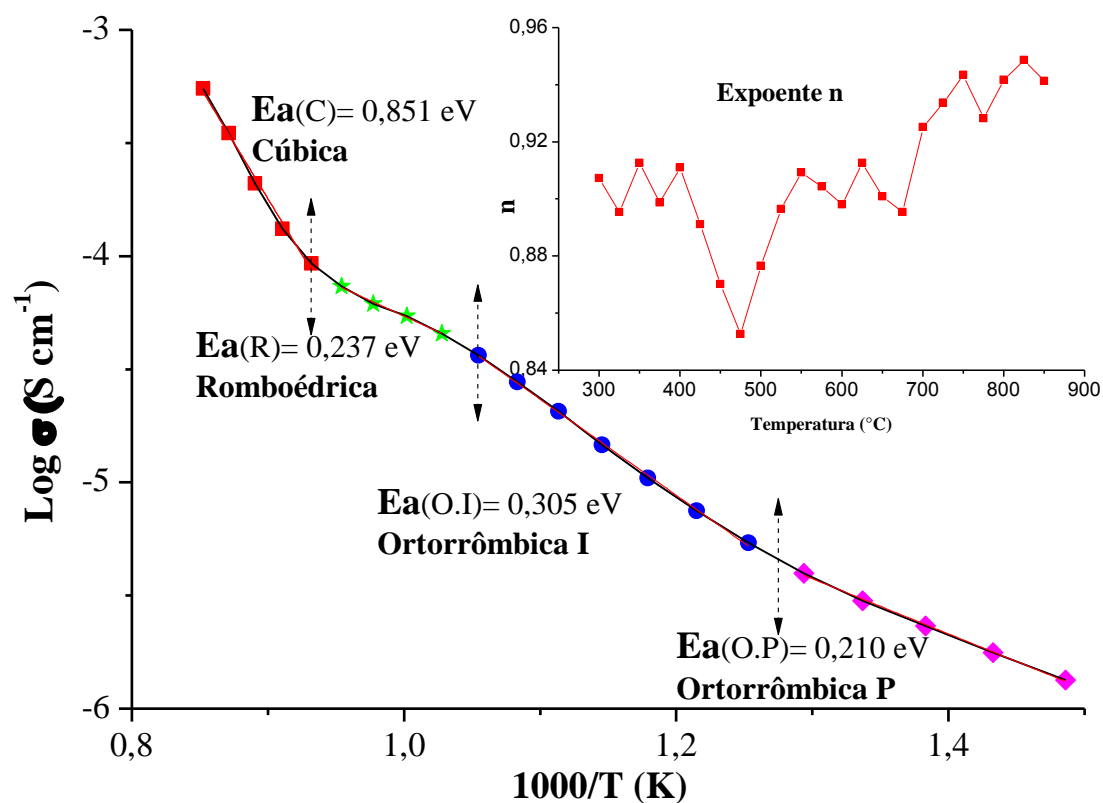


Figura 4.7 - Condutividade aparente $\log \sigma$ em função da $10^3/T$, a temperatura em Kelvin.

4.1.3. Propriedades Catalíticas

A Figura 4.8 mostra o resultado de espectros de FTIR registrados a cada 30 segundos durante uma hora, em função da temperatura.

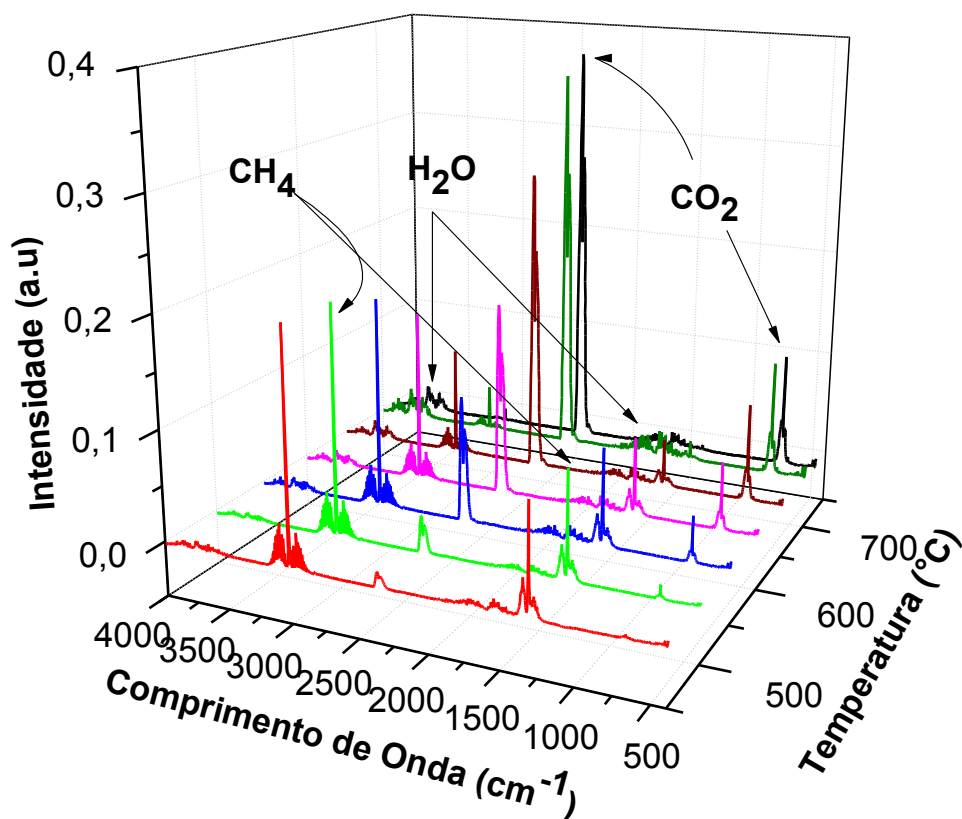


Figura 4.8 - Evolução de espectros FTIR de CH_4 , CO_2 e água, em função da temperatura.

O efeito catalítico é demonstrado em termos de novas bandas do infravermelho que aparecerem. Vemos que a partir de uma certa temperatura, é visualizado uma banda de absorção de IR relacionado com CO_2 .

Essa reação é ativada a temperatura de 500°C , alcançando a conversão total do gás a 700°C .

A eficiência catalítica é definida a partir da área sob a banda de absorção do CO_2 (cerca de 2400 cm^{-1}) no tempo t de medição. O valor de intensidade está diretamente relacionada à quantidade de CO_2 formado durante a reação catalítica (conversão do metano). A conversão do metano em função do tempo t é representada pela Figura 4.9, de 450°C a 725°C . A cinética de evolução da reação mostra o mesmo perfil em cada temperatura, onde a catálise ocorre até a saturação. Para todas as temperaturas, pode-se observar o período de ativação do retículo cristalino, em torno de 20 minutos.

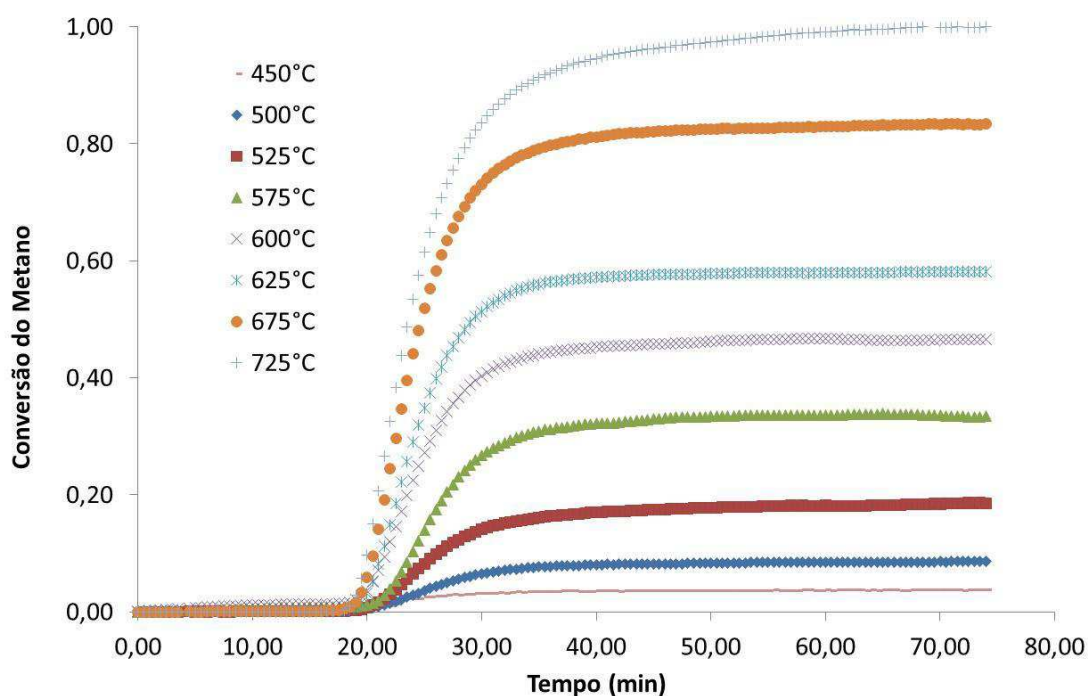


Figura 4.9 - Exemplo de comportamento catalítico em função do tempo de exposição da amostra obtida em diferentes temperaturas.

Todos os fenômenos catalíticos ocorreram através de mecanismos heterogêneos. A interação CH_4 -sólido baseia-se no processo de adsorção com a decomposição da molécula CH_4 pela reação anterior. O oxigênio introduzido a esta reação pode vir de ar ou do oxigênio contido na superfície do catalisador BaCeO_3 . A origem do oxigênio pode ser explicada por dois mecanismos: primeiro o mecanismo Langmuir-Hinshelwood, onde o gás adsorvido reage com o oxigênio absorvido do ar. O segundo mecanismo é Mars-Van Krevelen, que explica esse comportamento, onde ocorre a recombinação do gás adsorvido com o oxigênio presente nos sítios ativos na superfície do catalisador. Esse comportamento é estimulado pelo processo de difusão das vacâncias de oxigênio. É ativada termicamente para facilitar esta transformação. Na verdade, eles permitem a liberação e a difusão de íons de oxigênio.

Afim de desassociar os dois mecanismos distintos, as medidas da oxidação do CH_4 no ar, nas mesmas condições (fluxo e concentração), permitiu calcular a atividade catalítica da amostra, removendo a contribuição devido à oxidação em fase gasosa de CH_4 .

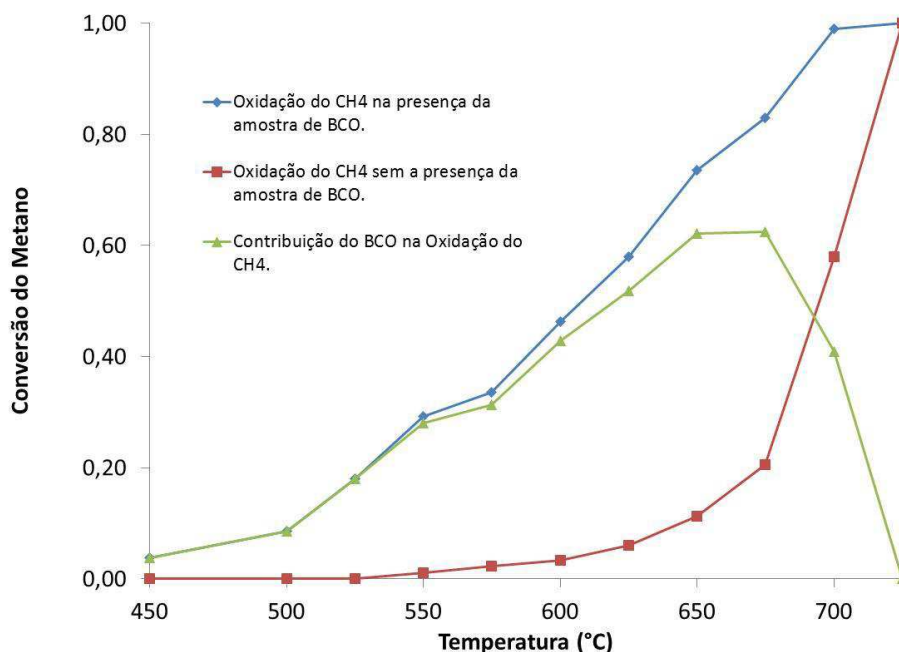


Figura 4.10 - Conversão do CH₄, em função da temperatura.

A Figura 4.10 mostra três curvas, onde a primeira descreve a conversão do metano com a presença da amostra de BaCeO₃ como catalisador; a segunda descreve a conversão sem a presença do catalisador; e a terceira representa a contribuição real (diferença entre as duas primeiras curvas) do catalisador no processo de conversão do metano. Assim, concluímos que o mecanismo de oxidação é dominada pela atividade catalítica da amostra, comparada a oxidação em fase gasosa de CH₄, até a temperatura de 675°C. Abaixo desta temperatura a oxidação do CH₄ evolui lentamente, mas acima desta temperatura, a atividade catalítica da amostra torna-se insignificante. Assim, nas condições experimentais utilizadas, a atividade catalítica de BaCeO₃ é limitado a 675°C.

4.2.Fase Pirocloro do Tipo TR₂Ce₂O₇

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A fonte mineral apresentou elementos pertencentes a fases específicas (fosfato, silicato, alanita ou monazita). Foram observados na escala de pequenos cristais

ou grãos. A composição dos principais elementos presentes neste resíduo mineral inicial é mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Análises de MET/EDX com as concentração de elementos terra raras (%atômica) sobre os rejeitos minerais monazita-alanita.

MINERAL	La	Ce	Ca	Si	Al	P	Fe	Th
Monazite	22,1	33,0	0,4	5,2	2,0	34,6	1,0	1,7
Allanite	0,6	0,6	0,3	53,4	40,4	1,6	3,1	0
Silicato-aluminato de Ferro	5,2	6,0	1,2	43,4	13,0	5,8	25,4	0

As análises de MET permitiu determinar a eficiência do processo de fusão alcalina, usando carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Os resultados das análises apresentados na Tabela 4.4 e Tabela 4.5 mostram que o processo de fusão alcalina, utilizando hidróxido de sódio é mais eficiente que o processo de carbonato de sódio. A maioria dos silicatos e fosfatos foram dissolvidos a partir do material de partida, permitindo que os elementos de terras raras para ser separado como óxidos.

Com um tempo de fusão de 15 minutos, observou-se a redução significativa principalmente, dos fosfatos, quando se usou carbonato de sódio na reação, restando ainda silicatos-aluminatos e fosfatos, como pode ser observado na Tabela 4.4. As medidas de 1 a 5, descritas na tabela estão relacionadas as várias análises de EDX realizada sobre diferentes regiões (grãos) de uma mesma amostra.

Tabela 4.4 - Análise de resíduos por MET/EDX após a fusão alcalina utilizando Na₂CO₃ seguido por lavagem com água (%atômica).

Medida	La	Ce	Nd	Pr	Th	Na	Ca	Si	Al	P	Fe	Σ
1	22,1	35,9	7,4	1,5	1,2	3,4	6,2	9,7	3,3	2,9	6,3	99,9
2	14,6	52,9	6,6	0,4	1	3,3	3,9	5,9	3,4	1,7	6,3	100
3	12,3	57,8	9,6	0	3,9	2,6	2,9	5,2	1,9	1,1	2,7	100
4	44,4	2,5	6,7	3,8	0,7	4,2	8,5	24,8	1	3,1	0,4	100,1
5	9,2	66,3	8,3	0,9	3,1	2,8	2,4	3,5	0,7	0,9	1,8	99,9
Média	20,52	43,08	7,72	1,32	1,98	3,26	4,78	9,82	2,06	1,94	3,5	99,98

Os resultados, usando-se o carbonato de sódio como agente fundente, mostraram que a eliminação/extração de elementos indesejados para a fase final

objetivada, como Al, P e Si não foi eficiente. Este fato conduziu a substituição deste composto pelo hidróxido de sódio, mas mantendo-se o tempo de fusão em 10 minutos, com o objetivo de verificar a eficiência do NaOH, como agente de fusão, na eliminação dos silicatos $(Ca(Ce, La)(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH))$ e fosfatos $((Ce, La, Nd, Th) PO_4)$, liberando assim os elementos de terras raras.

Tabela 4.5 – Média de análise de resíduos por MET/EDX após a fusão alcalina utilizando NaOH seguido por lavagem com água (%atômica).

La	Ce	Nd /Pr	Th	Na	Ca	Si	Al	P	Fe
32,1	41,4	10,2/5,4	1,5	0,0	2,6	0,0	0,0	1,5	4,9

A partir dos dados da Tabela 4.5 observa-se a eliminação completa de Si, Al e Na durante o processo de fusão, restando ainda P e Fe a ser extraído. Em decorrência deste resultado aumentou-se o tempo de fusão para 20 minutos com o objetivo de solubilizar totalmente os elementos fosfatados, liberando assim os elementos de terras raras presentes na mistura monazita-alanita. Os resultados MET destes ensaios com amostras de baixa granulometria que, passaram em 400 mesh, mostram a redução considerável de silicatos, fosfatos e aluminatos (Tabela 4.6). As medidas de 1 a 10, descritas na tabela estão relacionadas as várias análises de EDX realizada sobre diferentes regiões de uma mesma amostra.

Tabela 4.6- Resultados preliminares de MET/EDX após fusão alcalina com NaOH por 20 minutos de amostras que passaram em 400 mesh (%atômico).

Elem.	Medida 01	Medida 02	Medida 03	Medida 04	Medida 05	Medida 06	Medida 07	Medida 08	Medida 09	Medida 10
	% At	% At	% At	% At	% At	% At	% At	% At	% At	% At
Na	5,0	6,8	1,2	2,8	2,5	2,6	7,7	4,3	3,1	5,0
Al	2,3	2,1	0,7	1,2	0,9	1,0	0,5	0,7	0,8	0,2
Si	1,7	2,7	1,4	1,2	1,4	1,7	1,5	1,1	1,1	1,7
P	0,2	0,3	0,2	0,0	0,2	0,8	0,0	0,0	0,1	0,3
Ca	1,1	1,2	0,6	0,5	0,2	0,1	2,1	0,4	0,7	0,6
La	46,7	37,1	26,3	25,6	26,2	26,4	25,3	27,6	31,4	63,0
Pr	2,1	1,7	2,0	1,9	1,6	1,9	2,6	1,9	2,5	5,4
Ce	3,0	18,3	54,8	53,6	55,5	53,2	45,7	49,9	44,2	9,7
Sm	0,3	0,2	0,1	0,6	0,0	0,7	0,0	0,2	0,0	1,0
Nd	3,8	5,2	7,1	6,1	7,2	6,5	7,3	6,7	7,3	11,3
Eu	1,9	1,1	0,5	0,9	0,4	0,6	0,6	1,0	0,9	0,9
Gd	1,0	0,9	1,1	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1	1,0	0,2
Fe	30,7	21,7	1,9	2,6	1,3	1,1	3,9	1,1	5,4	0,0
Th	0,2	0,7	2,1	1,7	1,4	2,2	1,5	4,0	1,6	0,6
Σ	100,0	100,0	100,0	100,1	100,1	100,0	99,9	100,0	100,1	99,9

As Figuras 4.11(a) e 4.11(b) mostram imagens obtidas através da MET dos grãos, onde sítios hexagonais pode ser vistos. Cristais grandes ou aglomerados estão presentes. Pequenos cristais (50 a 200 nm) também podem ser observados.

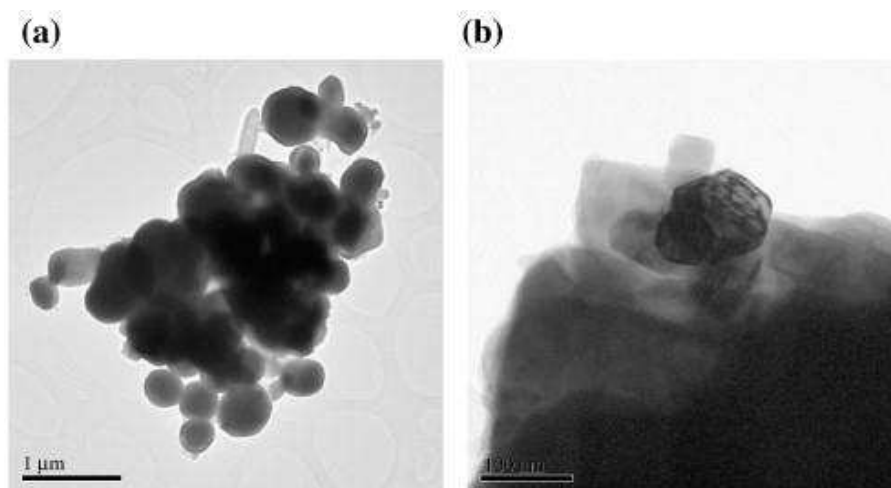


Figura 4.11 - Imagens de MET de grãos de $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. (a) Os cristais grandes ou aglomerados estão presentes. (b) Os cristais pequenos (50 a 200 nm) pode ser visto com grãos maiores.

4.2.2. Difração de Raios – X (DRX)

A estrutura pirocloro é uma estrutura derivada da estrutura tipo fluorita do óxido de cério (CeO_2). A rede catiônica é ocupada pelos íons de cério e TR, enquanto a rede aniônica incluiria as "lacunas". A Figura 4.12 mostra a estrutura de CeO_2 (a) e $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (b).

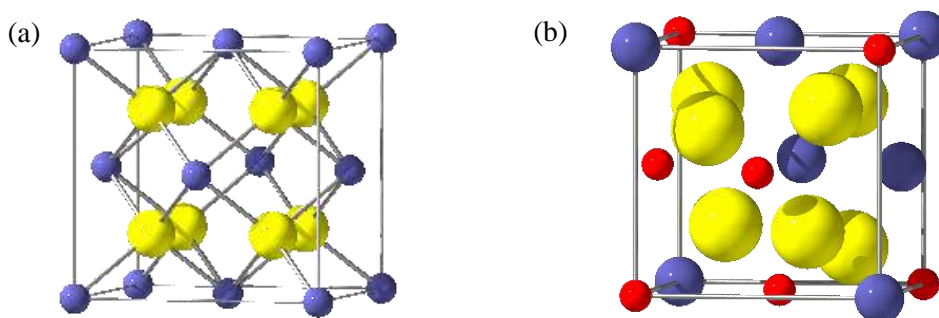


Figura 4.12– Estruturas do CeO_2 (a) e $\text{TR}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (b).

As fases policristalinas obtidas no processo, foram analisadas por difração de raios X, sendo obtido o difratograma visualizada na Figura 4.13

Para determinar todos os parâmetros cristalográficos, foi observado que o padrão exibiu picos típicos de uma estrutura CFC da fase pirocloro $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ correspondente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. No entanto, uma diferença significativa no valor do parâmetro de célula foi notada. Para refinar a estrutura da atual fase, assumimos que uma solução sólida foi formando a estrutura pirocloro. A fórmula química deste composto pode ser expressa seguindo duas notações: a notação de fluorita cúbicos $\text{Ce}^{4+}\text{La}_{1-y}\text{TR}_y^{3+}\text{O}_{2-\delta}$ para uma estrutura totalmente desordenada ou a notação pirocloro em que δ designa uma vacância de oxigênio, $(\text{Ce}^{4+})_2(\text{La}_{1-y}\text{TR}_y^{3+})_2\text{O}_{7-\delta}$. A última hipótese foi escolhida devido à existência de picos de superestrutura (111). Foi admitido que os cátions Ce^{4+} estão localizados em um único sítio, e que os outros átomos TR foram estatisticamente localizados no outro sítio (porque eles têm as mesmas valências $^{3+}$, exceto para Pr, que pode ser em seus estados iônicos $^{3+}$ ou $^{4+}$). Designamos $\langle\text{TR}\rangle$ como os átomos contidos neste sítio. De acordo com a análise do MET, a média destes átomos é composta de cerca de 0,67 de La, 0,21 de Nd, 0,10 de Pr e 0,02 de Th. Todos esses átomos têm forma no DRX semelhantes. A Figura 4.13 mostra o resultado de refinamento com perfis experimentais e calculados, bem como o padrão de diferença.

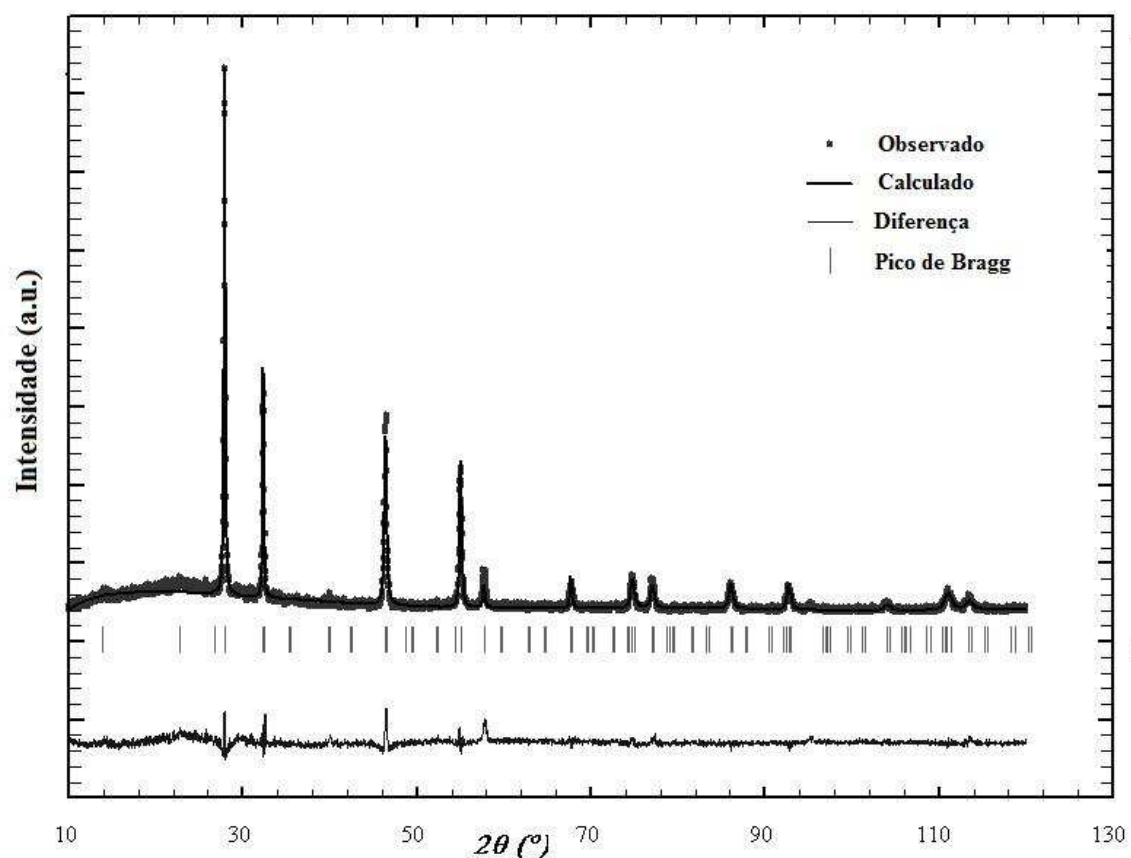


Figura 4.13 - Comparação dos perfis observados e calculados ao final de refinamento da fase pirocloro.

Os átomos de oxigênio foram localizados em três locais possíveis compatíveis com o grupo espacial $Fd\bar{3}m$: os três átomos de oxigênio são anotados na Tabela 4.7 como O_1 , O_2 e O_3 : o site de oxigênio O_2 é geralmente a vacância na fase pirocloro ideal. No entanto, um certo grau de ocupação pode ser considerada no presente caso.

Tabela 4.7 - Resultados do refinamento estrutural da fase TR₂Ce₂O₇.

	x	y	z	n
Ce: (Ce ⁴⁺)	0,00000	0,00000	0,00000	0,33333
La (TR) (TR ³⁺)	0,50000	0,00000	0,00000	0,33333
O1	0,37500	0,37500	0,12500	1,00000
O2 (sitio de vacância da estrutura pirocloro)	0,12500	0,12500	0,12500	0,10000
O3	0,37500	0,37500	0,37500	0,16666
Fator de Temperatura Isotrópica (Debye-Waller) : B (Å ²)	0,57 (0,05)			
Parâmetros: U, V, W et G	0,071	-0,019	0,006	0,007
Parâmetro da Célula Cubica: a (Å)	11,0622 (0,0007)			
Parâmetro de Orientação Preferencial: G1 et G2	0,59		0,6	
Fator R: Rp (Perfil) e Rwp (Perfil Ponderado)	15,2%		9,5%	
Fator R (Referentes às Estatísticas de Contagem)	13,1%			
Fator R de Bragg (Relacionadas com as Intensidades)	9,85%			

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5. Conclusões e Perspectivas

5.1. Conclusões

- Um novo método de síntese baseado no uso da mistura EDTA citrato foi usado para desenvolver um precursor, que submetidos a tratamento térmico a 950°C, temperatura inferior a obtida por outros métodos de síntese, além de rendimento elevado (acima de 80%), resultou no desenvolvimento de pós submicrométricos da fase BaCeO₃.
- A atividade catalítica da perovskita BaCeO₃ começa a 450°C para alcançar a conversão completa em 675°C: nesta temperatura, a eficiência catalítica da fase BaCeO₃ é máxima. No entanto, acima da temperatura de 675°C, a oxidação direta de CH₄ pelo oxigênio atmosférico, torna-se dominante sobre a atividade catalítica da BaCeO₃.
- A evolução da condutividade em função da temperatura para material compactado de BaCeO₃ revelou uma série de mudanças elétricas fortemente correlacionada com transições estruturais BaCeO₃ conhecida na literatura. A baixas temperaturas (300-450°C), a baixa condutividade da fase ortorrômbica, combinado com a energia de ativação baixa, pode estar relacionada com a migração de defeitos extrínsecos (gás adsorvido). No entanto, acima de 500°C, a condutividade da fase ortorrômbica é responsável pelo segundo aumento: isso poderia ser atribuído a uma maior mobilidade dos átomos de oxigênio.
- Pode-se estabelecer uma correlação real entre a alta atividade catalítica observada, em torno da temperatura de 650°C, e o aumento da condutividade iônica de oxigênio.
- A partir de uma fonte mineral, mostrou-se claramente que é possível, através de processos químicos otimizados, separar os elementos terras raras e sintetizar uma fase pirocloro específica de fórmula TR₂Ce₂O₇.

- A “fase extraída” pode ser obtida diretamente, baseando-se em sistemas complexos feitos de minerais naturais e resíduos. Esses materiais contêm fase de monazita como um componente importante, apesar da presença de várias fases adicionais. Além disso, este método é aplicado a matérias de custo desprezível, que é o caso dos resíduos, tornando um método de preparação de fases útil para aplicações de alta tecnologia. Este material, assim, desenvolvido poderia ser utilizado como alvo nas técnicas de deposição de filmes finos.

5.2.Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Utilização de reator de leito fixo, para medição da eficiência catalítica da amostra de BaCeO_3 em comparação com o utilizado pelo trabalho.
- Testar outro tipo de moagem, como por exemplo moinho de alta energia.
- Estudar a influência da concentração inicial do metano na atividade catalítica;
- Utilização de pós de BaCeO_3 para confecção de membranas e aplicações em processos de oxidação para permeabilidade de oxigênio.
- Realização de testes catalíticos e de impedância nas amostras da fase pirocloro obtida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMSIF, M., MARRERO-LÓPEZ, D., MAGRASÓ, A., PENA-MARTÍNEZ, J., RUIZ-MORALES, J.C., NÚÑEZ, P. Synthesis and characterisation of BaCeO₃-based proton conductors obtained from freeze-dried precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 131–138 (2009).

ARMOR, J.N. The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. *Applied Catalysis A: General*. n. 21, p. 159-176 (1999).

ARUNACHALAM, V. S.; SUNDARESAN, R. Powder metallurgy. In: CAHN, R. W.; HAASEN P.; KRAMER, E. J. *Materials science and technology: a comprehensive treatment*. Weinheim, Germany: VCH-Verlagsgesellschaft mbH., 1991, v. 15, cap. 4, p. 138-191 (1991).

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA T.; KIKUCHI R.; SASAKI K.; TERAOKA Y.; EGUCHI K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. n. 241, p. 261-269 (2003).

AZÁROFF L. V., *Elements of X-ray crystallography*, Editora: McGraw-Hill Book Company (1968).

BASSANO, A. BUSCAGLIA, V. VIVIANI, M. BASSOLI, M. BUSCAGLIA, M. T. SENNOUR, M. THOREL, A. NANNI, P., Synthesis of Y-doped BaCeO₃ nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics. *Solid State Ionics* 180 168–174, (2009).

BRISSE, F., KNOP, O. Pyrochlores. II. An investigation of La₂Ce₂O₇ by neutron diffraction. *Can. J. Chem.* 45, 609, (1967).

BRUNDLE, C. R.; JUNIOR C. A. F.; WILSON, S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, (1992).

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nuclear Instruments*, v. 3(4), p. 223-228, (1958).

CALLISTER W. JR., Ciência e engenharia de materiais - Uma introdução, Editora LTC, 5ª Edição, (2002).

CAO, X., VASSEN, R., FISCHER, W., TIETZ, F., JUNGEN, W., STÖVER, D. Lanthanum–cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature application. *Adv. Mater.* 15 (17), 1438 (2003).

CARDOSO D., Introdução a catálise heterogênea, 1ª Ed., EDUSP; São Paulo (1987).

CHAN, S. H.; WANG, H. M. Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process. *Journal of Power Sources*. n. 101, p. 188-195 (2001).

CHANG L., SASIREKHA N., RAJESH B., CHEN Y., CO oxidation on ceria- and manganese oxide-supported gold catalysts, *Separation and Purification Technology*, 58, 211–218 (2007).

CHENG Y. S., PENA M. A., YEUNG K.L., hydrogen production from oxidation of methane in a membrane reactor, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 281-288 (2009).

CHOUDHARY, T. V., BANERJEE, S., CHOUDHARY, V. R, Review Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A*: 234, 123 (2002).

DOGGALI P., KUSABA S., TERAOKA Y., CHANKAPURE P., RAYALU S., NITIN LABHSETWAR, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$ perovskite type catalysts for the control of CO and PM emissions, *Catalysis Communications*, 11, 665–669 (2010).

DYER, P. N. RICHARDS, R. E., RUSSEK, S. L. TAULORD, D. M. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ionics*, 134, 21-23 (2000).

FAGG D.P., SHAULA A.L., KHARTON V., FRADE J.R., High oxygen permeability in fluorite-type $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ via the use of sintering aids, *Journal of Membrane Science*, 299, 1–7 (2007).

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen. *Catalysis Today*. n. 63, p. 489-497 (2000).

GENET, F. LORIDANT, S. RITTER, C. LUCAZEAU, G., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 2009–2021 (1999).

GERMAN, R. M. Liquid Phase Sintering. In: GERMAN, R. M. New York, NY: cap. 7, p. 160-163. (1985).

GUILLET, N. Thèse de l'institut polytechnique national de Grenoble (2001).

HALL, K. R. A new gas to liquids (FTL) or gas to ethylene (GTE) technology. *Catalysis Today*, 106, 243-246 (2005).

IKEGUCHE M.; YOSHINO Y.; KANIE K.; NOMURA M.; KIKUCHI E.; MATSUKATA M.; Effects of preparation method on oxygen permeation properties of $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ membrane, *Separação e Purificação Tecnologia*, 32, 313-318 (2003).

JENKINS R. E SNYDER L., *Introduction to X-ray powder diffractometry.*, Editora: Wiley-Interscience, New York (1996).

KIM, T. H.; YU, J. H.; LEE, J. S. The mechanism of hydrogen reduction synthesis of nanocomposite W-Cu powders. *NanoStructured Materials*, v. 9, p. 213-216, (1997).

KRUMPELT, M.; KRAUSE, T.; KOPASZ, J.; CARTER, D. AHMED, S. Catalytic Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells. In: Spring National Meeting. American Institute of Chemical Engineering (2002).

LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. Ceramic microstructures property control by processing. In: LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. London: Chapman & Hall, p. 03-65. (1994).

LENEL, F. V. Powder Metallurgy Principles and Applications. Princeton, New Jersey: Metal Powder Ind. Federation, cap. 9, 10 e 11, p. 241-319 (1980).

LERCHER, J.A .; BITTER, J.H.; STEGHUIS, A.G.; VAN OMMEN, J.G.; SESHAN, K. Methane Utilization via Synthesis Gas Generation - Catalytic Chemistry and Technology. Environmental Catalysis. Catalytic Science Series. v. 1 (1999).

LIMA S. M. e ASSAF J. M., Síntese e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 , Química Nova, 30, 298-303 (2007).

LIN, H.L. CHIANG, R. K. KUO, C. L. CHANG, C. W., J. of Non-Crystalline Solids 353 1188–1194 (2007).

LIU, Ling, XU, Qiang, FUCHI, W. WANG, ZHANG, Hongson. Thermophysical properties of complex rare-earth zirconate ceramic for thermal barrier coatings. J. Am. Ceram. Soc. 91 (7), 2398–2401 (2008).

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C., HENRY, M.; DOEUFF, S., The chemistry of the sol-gel process, Solid State Ionics, v. 32-33, p. 633-638 (1989).

LU H., CONG Y., YANG W.S., Oxygen permeability and stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an oxygen-permeable membrane at high pressures, Solid State Ionics, 177, 595 – 600 (2006).

MISONO M., Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society, Catalysis Today, 144, 285–291 (2009).

NAYAK, Y. RANA, R. P. PRATIHAR, S. K. BHATTACHARYYA, S., J Mater Sci: Mater Med 19 2437–2444 (2008).

NIELSEN, J. R. R. Syngas in perspective. Catalysis today, 71, 243-247 (2002).

OUAGUENOUNI M. H-, BENADA A., KIENNEMANN A., BARAMA A., Preparation and catalytic activity of niclelemanganese oxide catalysts in the reaction of partial oxidation of methane, *Comptes Rendus Chimie*, 12, 740 -747 (2009).

PALM, C.; CREMER, P.; PETERS, R.; STOLTEN, D. Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds. *Journal of Power Sources*. n. 106, p. 231-237 (2002).

PATRA, H., ROUT, S.K., PRATIHAR, S.K., BHATTACHARYA S., Effect of process parameters on combined EDTA–citrate synthesis of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskita. *Powder Technology*, 209, 98–104 (2011).

PECHINI , M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, United States Patent Office – 3,330,697 (1967).

PETESSEM, K. A., HANSEN, J. H.B., CHRISTENSEN, T. S., DYBKJAER, I. CHRISTENSE, P. S. NIELSEN, C. S. MADSEN, S. E. L. W.M NIELSEN J. R., Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis a: General*, 221, 379-387 (2001).

RANGEL M. D. C., CARVALHO M. F. A., Membranas cerâmicas e reatores catalíticos, *Química Nova*, 20, 486-492 (2007).

RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151, (1967).

RIVAS M. E., FIERRO J.L.G., GOLDWASSER M.R., PIETRI E., PE´ REZ-ZURITA M.J., GRIRIBOVAL-CONSTANT A., LECLERCQ G., Structural features and performance of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ system for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 344, 10–19 (2008).

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. In: *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .vol.5, p. 1-117 (1984).

SANTOS, A. G. dos, FONTES, F. A. O., SOUSA, J. F. de, SOUZA, C. P. de, Síntesis y refinado por el método Rietveld de la fase perovskita obtenida a partir del método de co-precipitación vía oxalato, *Información Tecnológica* 22.1 (2011) 17-28.

SANTOS, A. G. dos. Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ para aplicação na reação de oxidação do CO. Tese de doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, Brasil, (2010).

SARUHAN, B., FRANCOIS, P., FRITSCHER, K., SCHULZ, U. EB-PVD processing of pyrochlorestuctured, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based TBCs. *Surf. Coat. Technol.* 182, 175 (2004).

SHAO Z., DONG H., XIONG G., CONG Y. AND YANG W., Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion, *Journal of Membrane Science*, 183, 2-1, 181-192 (2002).

SILVA P. R. N., Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO, *Química Nova*, 2735-41 (2004).

SOARES A. B., SILVA P. R. N., FREITAS J. C. C., ALMEIDA C. M., Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita (B= Mn, Ni, Fe), *Química Nova*, 30, 1061-1066 (2007).

SONG, X., GUO, Z., Technologies for direct production of flexible H_2/CO synthesis gas, *Energy conversion and management*, 47, 560-569 (2006).

STATHOPOULOS V.N., BELESSI V.C., BAKAS T.V., NEOPHYTIDES S.G., COSTA C.N., POMONIS P.J., EFSTATHIOU A.M., Comparative Study of La-Sr-Fe-O Perovskite-type Oxides Prepared by Ceramic and Surfactant Methods over the CH_4 and H_2 Lean-deNO_x, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 1-11 (2009).

TATSUMI ISHIIHARA, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, p. 11, (2009).

TONG J., YANG W., CAI R., ZHU B., LIN L., Novel and ideal zirconium-based dense membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas, *Catalysis Letters*, 78, 129-137 (2002).

VASSEN, R., CAO, X., TIETZ, F., BASU, D., STÖVER, D. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (8), 2023 (2000).

WILHELM, D. J., SIMBECK, D. R. KARP, A. D., DICKERSON, R. L. Syngas production for Gas-to Liquids Applications: Technologies, issues and outlook, *Fuel processing Technology*, 71, 139-148 (2001).

WILSON A. J. C, *International tables for crystallography: mathematical, physical and chemical tables*. 2ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, v. C, 8.6, 625-626 (1995).

WORAYINGYONG A., KANGVANSURA P., AUSADASUK S., PRASERTHDAM P., The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO₃ perovskite oxidation catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 315, 217–225 (2008).

YAMAMURA, H., NISHINO, H., KAKINUMA, K., NOMURA, K. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, Ln₂Ce₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 111 (issue: 1300), 902–906 (2003).

YOUNG, R. A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C. O., Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, *User's Guide* (2000).

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O., DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS – Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers, *Journal of Applied Crystallography*, v. 28, p. 366-367, (1995).

ZHANG, H.; Fu, X.; NIU, S.; SUN, G.; XIN, Q., Synthesis and characterization of ZrO₂:Eu nanopowder by EDTA complexing sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics*, v. 91 (2-3), p. 361-364, (2005).

ZNAK L., ZIELIŃSKI J., Effects of support on hydrogen adsorption/desorption on nickel, *Applied Catalysis A: General*, 334, 268–276 (2008).

ANEXOS

Anexo I

Cálculo das Massas - Método EDTA-Citrato

Controle dos Experimentos.xls [Modo de Compatibilidade] - Microsoft Excel

MÉTODO EDTA CITRATO

MEMBRANA		Ba _x Ce _y O ₃	
REAGENTES			
		PM ₁	PM ₂
A	Nitrato de Bário - Ba(NO ₃) ₂	261,35	137,327
B	Nitrato de Cério - Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	434,23	140,116
C			
D			
	EDTA Ácido - C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292,24	
	Ácido Cítrico - H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	192,12	
FRAÇÕES MOLARES		X	Y
		1,0	1,0
PESO MOLECULAR DA MEMBRANA (g/mol)		325,41	
MASSA DA MEMBRANA DESEJADA (g)		2,00	

MASSA (g)		A	B	C	D
ÍONS METÁLICOS		0,8440	0,8612	0,0000	0,0000
REAGENTE (PUREZA = 100%)		1,6063	2,6688	0,0000	0,0000

CORREÇÃO DA MASSA (g)		A	B	C	D
PUREZA (%)		99,00	99,50		
REAGENTE		1,6225	2,6822	0,0000	0,0000

Nº DE MOLES DOS ÍONS		A	B	C	D
ÍONS METÁLICOS		0,0061	0,0061	0,0000	0,0000
TOTAL		0,0123			

RAZÃO		EDTA ÁCIDO	ÁCIDO CÍTRICO	ÍONS METÁLICO
		1	1,5	1

ÁCIDO	Nº DE MOLS	MASSA (g)	PUREZA	M. CORR. (g)
CÍTRICO	0,0184	3,5423	99,00	3,5781

EDTA ÁCIDO	Nº DE MOLS	MASSA (g)	PUREZA	M. CORR. (g)
	0,0123	3,5922	99,99	3,5926

- Pesos Moleculares dos Íons Metálicos (g/mol):

- PM_{Ba} = 137,327
- PM_{Ce} = 140,116

- Pesos Moleculares dos Reagentes (g/mol):

- PM_{Ba(NO₃)₂} = 261,35
- PM_{Ce(NO₃)₃·6H₂O} = 434,23
- PM_{C₁₀H₁₆N₂O₈} = 292,24
- PM_{H₃C₆H₅O₇} = 192,12

- Fração molar (Quantidades de íons metálicos na perovskita):

- x = y = 1

Determinação do peso molecular da perovskita (g/mol):

$$\text{PM}_{\text{BCO}} = x * \text{PM}_{\text{Ba}} + y * \text{PM}_{\text{Ce}} + 3 * \text{PM}_{\text{O}}$$

- Determinação da massa de íons Ba e Ce:

$$m_{\text{Ba}} = (x * \text{PM}_{\text{Ba}} * m_{\text{final}}) / \text{PM}_{\text{BCO}}$$

$$m_{\text{Ce}} = (y * \text{PM}_{\text{Ce}} * m_{\text{final}}) / \text{PM}_{\text{BCO}}$$

- Determinação das massas dos reagentes:

$$m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = [(m_{\text{Ba}} * \text{PM}_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}) / \text{PM}_{\text{Ba}}] / \text{Pureza}_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$

$$m_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = [(m_{\text{Ce}} * \text{PM}_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}) / \text{PM}_{\text{Ce}}] / \text{Pureza}_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

- Determinação do número de moles dos elementos envolvidos na composição da perovskita referente a quantidade em gramas da massa desejada a ser produzir para perovskita:

$$n_{\text{Ba}} = m_{\text{Ba}} / \text{PM}_{\text{Ba}}$$

$$n_{\text{Ce}} = m_{\text{Ce}} / \text{PM}_{\text{Ce}}$$

- Determinação da quantidade de moles total da perovskita:

$$n_{\text{T}} = n_{\text{Ba}} + n_{\text{Ce}}$$

- Determinação da quantidade de ácido cítrico molar: 1 mol metal - 1,5 mols de ácido cítrico:

$$n_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = [1,5 * (x+y) * n_{\text{T}}] / (x+y)$$

- Determinação da massa de ácido cítrico:

$$m_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = n_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} * \text{PM}_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} / \text{Pureza}_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}$$

Determinação da quantidade de EDTA ácido: 1 mol metal - 1 mol de EDTA:

$$n_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8} = [1 * (x+y) * n_{\text{T}}] / (x+y)$$

- Determinação da massa de EDTA ácido:

- $$m_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8} = n_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8} * PM_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8} / \text{Pureza}_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8}$$

Anexo II

Artigos completos publicados em periódicos



Determination of $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore phases from monazite–allanite ores

Francisco Wendell Bezerra Lopes^a, Carlson Pereira de Souza^{a,*}, Antonio Marcilio Vieira de Moraes^a, Jean-Pierre Dallas^b, Jean-Raymond Gavarri^b

^a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, DEQ/PPGEQ-LTRC, Campus Universitario, L. Nova, 59072-970 Natal, Brazil

^b Université du Sud-Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83957 La Garde, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2008

Received in revised form 10 February 2009

Accepted 23 February 2009

Available online 4 March 2009

Keywords:

Cerium lanthanum oxide

Pyrochlore phase

Hydrometallurgy

Leaching process

X-ray diffraction

Rietveld structural refinement

ABSTRACT

By using a specific chemical process, it was possible to extract a pyrochlore $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ phase directly from waste materials composed of allanite–monazite minerals mixed with aluminosilicate and other phosphate phases. The pyrochlore phase is well known for its interesting thermal properties. Monazite ($\text{Ce, La, Nd, Pr, Th}$) PO_4 is a mineral rich in rare earth elements (cerium, lanthanum). Polycrystalline waste samples were submitted to a series of chemical treatments followed by alkaline fusion. After reaction with nitric acid and addition of oxalic acid, soluble ions were separated from insoluble ones, resulting in rare earth oxalate intermediate phases. After filtration, these oxalate phases were dried and heated at 900 °C. The resulting solid was analyzed by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. These analyses showed that the as-extracted phase was composed of a complex $\text{RE}_3^{3+}\text{Ce}_2^{4+}\text{O}_7^{2-}$ system, rich in cerium and lanthanum along with other rare earth elements (RE). The mean crystal structure of these complex phases was determined from Rietveld diffraction profile refinement; it was close to pyrochlore structure $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with space group $\text{Fd}3\text{m}$. The refined cell parameter a , and the lattice distortion ϵ , calculated from profile broadening analyses, were related to the presence of RE^{3+} ions occupying the La site.

Crown Copyright © 2009 Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth elements ($\text{RE} = \text{La, Ce, ...}$) have recently been involved in a wide range of advanced technologies (microelectronics, gas sensor technologies), and in industrial chemistry (e.g. membranes for catalytic methane conversion). In the rare earth family, cerium and lanthanum elements may play a key role in such industrial applications. However, the high costs of these materials and of the associated processes required for their use in advanced technologies are a permanent barrier to their industrial development.

Mixed compounds such as pyrochlore $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, derived from the fcc structure of ceria, are also of interest. Several studies have been conducted on the use of pyrochlore–fluorite type $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ materials. They can be used as thermal barriers (Vassen et al., 2000; Saruhan et al., 2004; Cao et al., 2003; Brisse and Knop, 1967; Wen et al., 2006; Liu et al., 2008; Yamamura et al., 2003) in high temperature applications, because of their high chemical stability at temperatures up to 2000 °C (thermal shock resistant). Ceramic materials with heavy atoms or large ion radius elements generally have lower thermal conductivities due to the elastic strain fields caused by local distortions in the lattice.

Since solid solutions can easily be formed with RE^{3+} ions, these materials can be adapted to a large field of applications. In the case of thermal barriers, the aim of mixing RE^{3+} cations is to lower thermal conduction and increase thermal expansion. In the case of electrical properties, solid solutions might offer a wide range of ionic and electronic behaviors. The relationship between electrical conductivity and crystal structure in $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y}$ and Yb) systems was recently investigated by Yamamura et al. (2003). In this work, it was shown that when the ionic radius ratio, $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Ce}^{4+})$, was larger than 1.17, the crystal $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ phase was obtained as a biphasic system consisting of a fluorite (ceria–fluorite-type, space group $\text{Fm}3\text{m}$) phase and a pyrochlore phase (with the superstructure $2\text{X}2\text{X}2\text{X}$, space group $\text{Fd}3\text{m}$). In addition, the ideal $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ phase crystallized in the fluorite-type structure without the pyrochlore type superstructure.

In the present work, we deal with the low cost creation of new phases based on rare earth elements that could be used for their thermal behavior, ionic conduction, and catalytic properties in miniaturized devices. Ceria (CeO_2), doped ceria ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x}$) and lanthanum oxide (La_2O_3) can be used as catalytic materials or ionic conductors. Recently, we conducted studies on ceria, neodymium (Aneflous et al., 2004, 2005; Saitzek et al., 2006, 2007; Chmielowska et al., 2008) and lanthanum based systems (Ouzaouit et al., 2007), in the form of ceramics, nanoparticles or thin films. We are presently investigating new phases belonging to the $\text{La}_2\text{O}_3\text{–CeO}_2$

* Corresponding author.

E-mail address: carlson@ufrnet.br (C.P. de Souza).

Table 1

TEM analyses of rare earth elements concentration (at.%) on the monazite–allanite mineral waste.

Sample	La	Ce	Ca	Si	Al	P	Fe	Th
Monazite	22.1	33.0	0.4	5.2	2.0	34.6	1.0	1.7
Allanite	0.6	0.6	0.3	53.4	40.4	1.6	3.1	0
Iron silico-aluminate	5.2	6.0	1.2	43.4	13.0	5.8	25.4	0

system, including the pyrochlore family ($\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) with two different objectives:

- Develop low cost materials for industrial applications based on rare earth elements;
- Test new materials for electronic and catalytic applications associated with high temperature uses (thermal barriers, catalysis, ionic conduction).

Recently, we proposed a first approach, allowing the extraction of cerium-based materials from monazite-based waste materials (Gomes et al., 2006). One interesting solution consists of treating waste minerals, separating all the elements, and trying to extract the interesting oxide phases from these complex mixed materials.

To reach this objective, we are currently using a starting material composed of a natural complex mineral consisting of monazite–allanite mineral (Ce^{3+} , RE^{3+}) (PO_4) $^{3-}$, iron (Fe^{3+}) phosphates and silicates. This system can be described as a mixed system characterized by high concentrations of Ce and La, with lower concentrations of other RE elements (Pr, Nd, ...). These natural systems can also result from specific industrial processes required to obtain basic rare earth (RE) oxides or metals; before reaching the last step of RE oxide or metal elaboration, these complex systems appear as being residues of fabrication. In our case, the initial RE mineral, extracted from a mine, is firstly mechanically and physically concentrated, giving a main concentrate and mineral wastes. These wastes, rich in monazite and allanite, can be no more processed. In such circumstances, these waste materials can be considered as “zero cost” initial sources, allowing direct manufacture of advanced materials for advanced technological applications.

Leaching processes are used to prepare such materials under low cost conditions. These processes allow us to solve the complex problem of separating rare earth elements. It is important to remember that these monazite and allanite mixtures are rich in Ce and La, but contain other elements such as neodymium, praseodymium, thorium and iron. Thus, the leaching operation is one of the main steps of the separation process.

2. Experimental procedure

The leaching operation begins with alkaline fusion using sodium carbonate or sodium hydroxide, which allows us to separate rare earth elements from phosphates and silicates. The leaching process is based on the pair-exchange reaction, where cerium/lanthanum phosphates and silicates react with an alkaline reagent to produce soluble sodium carbonate, and an insoluble rare earth oxide mixture.

The extraction process involves 5 successive steps:

- Preparation of the initial mineral source
- Alkaline solid state reaction
- Solubilization from chemical treatment
- Separation (filtration)
- Precipitation (addition of reactant).

2.1. Preparation of mineral source

The mineral source obtained in the form of a mineral block was crushed and ground in a mill. The powdered material was then sifted using 80–200, 200–250 and 250–400 mesh sieves to separate fine and coarse particles. Samples with grain size dimensions lower

than 250–400 mesh (38 μm), were selected for this work. Powder samples were heated in an oven at between 650° and 1000 °C, to remove organic materials. During this step, it was necessary to control the local chemical composition through the use of transmission electron microscopy (TEM) analysis. The TEM equipment (TECNAI G2 microscope) allows local Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyses. The presence of elements belonging to specific phases (phosphate, silicate, allanite or monazite) can be observed at the scale of small crystallites or grains and statistical analyses can be performed.

The composition of the main elements present in this initial mineral waste is shown in Table 1 (see Section 3.1 below).

2.2. Alkaline solid state reaction: Leaching process

After mineral roasting, the powders obtained from sifting were fused under air, at 900 °C, using a Bunsen burner, in a platinum crucible, for 10 min under stirring. An excess amount of sodium carbonate (ten times the stoichiometric composition) was used in this fusion process. The alkaline leaching process using sodium

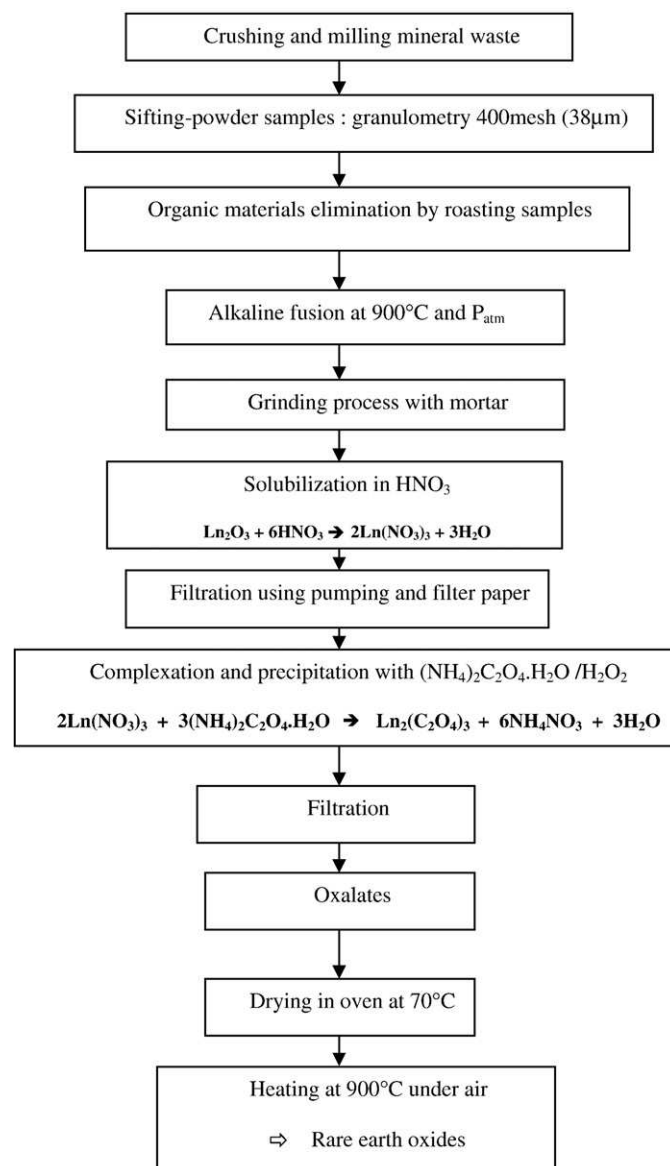
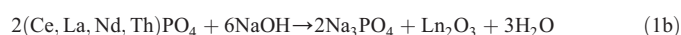


Fig. 1. Various steps of elaboration process: from ores to final pyrochlore material.

Table 2Residue analysis by TEM after alkaline fusion using Na₂CO₃ followed by water washing (at.%).

La	Ce	Nd/Pr	Th	Na	Ca	Si	Al	P	Fe
22.1	35.9	7.4/1.5	1.2	3.4	6.2	9.7	3.3	2.9	6.3
14.6	52.9	6.6/0.4	1.0	3.3	3.9	5.9	3.4	1.7	6.3
12.3	57.8	9.6/0.0	3.9	2.6	2.9	5.2	1.9	1.1	2.7
44.4	2.5	6.7/3.8	0.7	4.2	8.5	24.8	1.0	3.1	0.4
9.2	66.3	8.3/0.9	3.1	2.8	2.4	3.5	0.7	0.9	1.8

carbonate or sodium hydroxide can be represented by the following stoichiometric reactions (1a and 1b) in which the excess of sodium based reactant is not indicated:

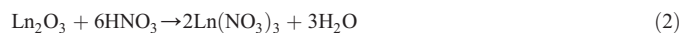


The Ln₂O₃ symbol represents a complex mixture of resulting oxides: La₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃, As these reactions (1a) and (1b) both occur under air, the stable cerium dioxide phase is formed (this can be represented by the reaction: Ce₂O₃ + 1/2 O₂ → 2CeO₂). The fusion product was ground and washed with distilled water (at 60–65 °C); the soluble sodium phosphate was then separated by filtration from the solid phase containing lanthanide oxides.

At this step, the silicate phosphate based phases are assumed to be fully eliminated.

2.3. Solubilization

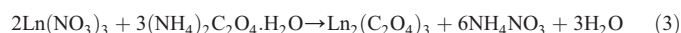
In the next step, the residue was solubilized in hot concentrated (70%) nitric acid and a nitrate rare earth solution was obtained. This is illustrated by reaction (2) below:



To avoid the loss of acid vapors, a Graham condenser with reflux was used in the upper part of the Erlenmeyer.

2.4. Precipitation and calcination

After solubilization in acid medium, the addition of ammonium oxalate allowed rare earth oxalates to be precipitated. The precipitate was dried in an oven at 70 °C and characterized by TG-DTA, which allowed mass loss to be identified as well the related exothermic and endothermic effects during the heating process. The chemical equation below represents the rare earth oxalate precipitation reaction (Ln represents the rare earth elements present in the mixtures):



After the drying process, oxalates are heated at 900 °C in a furnace to obtain a mixture of rare earth oxides. The final step is oxide formation (Ln₂O₃/CeO₂ or mixed systems). Fig. 1 summarizes the chemical separation process.

3. Characterizations

The various samples were characterized using TEM and XRD analyses. Transmission Electron Microscopy was carried out using a TECNAI G2 microscope, with a tension of 200 kV. The equipment allows local EDS analyses. The powders resulting from processes A and B were analyzed by X-ray diffraction, using a D5000 Siemens-Bruker diffractometer in θ –2 θ configuration, equipped with a copper X-ray source (wavelength $\lambda = 1.54 \cdot 10^{-10}$ m), with a monochromator

eliminating K β radiation and Soler slides. The powder sample was pressed on a rotating sample holder. The experiments were carried out using a classical θ –2 θ configuration, with angle steps of 0.02° 2 θ in the 10–115° 2 θ angle range.

3.1. Local chemical TEM analyses

Preliminary analyses showed that the waste mineral was composed of monazite and allanite minerals mixed with iron aluminum silicates. The results are shown in Table 1.

TEM analysis allows us to determine the efficiency of the alkaline leaching process using sodium carbonate and sodium hydroxide. The results of analyses reported in Tables 2 and 3 show that the alkaline leaching process using sodium hydroxide is more efficient than the sodium carbonate process. Most of the silicates and phosphates were dissolved from the starting material, allowing the rare earth elements to be separated as oxides.

From these analyses, it is possible to propose a first approximate chemical formula: Ce 0.455 La 0.353 Nd 0.112 Pr 0.059 Th 0.016. In this compound, the La atoms account for 67% of the rare earth elements.

Fig. 2a and b shows TEM images of grain structures, where a number of rare hexagonal habits can be seen. Large crystals or agglomerates are present. Small crystals (50 to 200 nm) can also be observed.

3.2. Structural determination: X-ray diffraction

To characterize the successive polycrystalline phases obtained during the chemical process, X-ray diffraction analyses were performed using a classical D5000 Bruker-Siemens diffractometer in a θ –2 θ configuration. Fig. 3 shows the XRD pattern of the optimized sample (the 38 μm separation stage).

3.3. Refinement results

To determine all the crystallographic parameters, we first observed that the pattern exhibited superstructure peaks of the typical fcc structure of the La₂Ce₂O₇ pyrochlore phase corresponding to space group Fd3 m. However, a significant difference in cell parameter value was noted. To refine the structure of the present phase, we assumed that a solid solution was forming the pyrochlore lattice. The chemical formula of this solid solution can be expressed following two notations: the cubic fluorite notation Ce⁴⁺La³⁺_{1–y}RE³⁺_yO_{2–δ} for a fully disordered structure or the pyrochlore notation in which δ designates an oxygen vacancy, (Ce⁴⁺)₂(La³⁺_{1–y}RE³⁺_y)₂O_{7δ}. The latter hypothesis was selected because of the existence of superstructure peaks (111). We assumed that Ce⁴⁺ cations were located at a single site, and that the other Re atoms were statistically located at the other site (because they have the same 3+ valence (except for Pr, which might be in 3+ or 4+ ionic states. We designate <RE> as the mean atom at this site. According to TEM analysis, this mean atom is composed of about 0.67 La, 0.21 Nd, 0.10 Pr and 0.02 Th. All these atoms have similar XRD form factors.

The oxygen atoms were located on three possible sites compatible with the space group Fd3 m: the three oxygen atoms are noted in Table 4 as O1, O2 and O3: the O2 oxygen site is generally vacant in the ideal pyrochlore phase. However, a certain degree of occupancy might be envisaged in the present case.

Table 3

Residue analysis by TEM after alkaline fusion using NaOH followed by water washing (at.%).

La	Ce	Nd /Pr	Th	Na	Ca	Si	Al	P	Fe
32.1	41.4	10.2/5.4	1.5	0.0	2.6	0.0	0.0	1.5	4.9

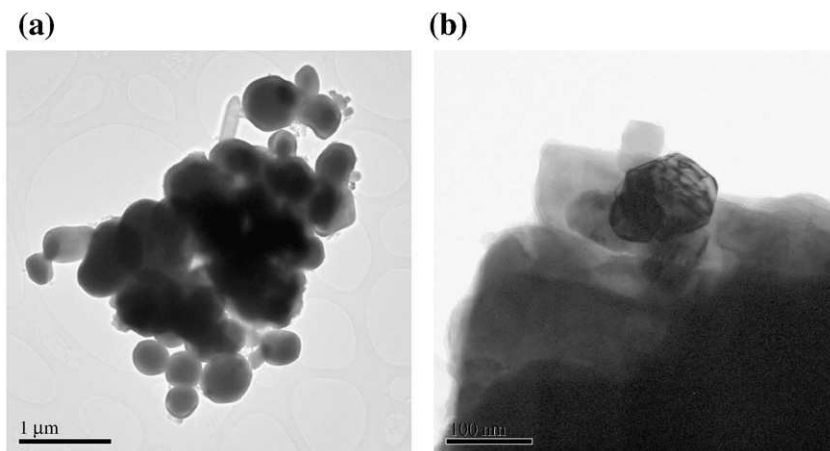


Fig. 2. a, b: Transmission electron microscopy image of $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ grains. (a) Left: large crystals or agglomerates are present. Some platelets with hexagonal habits are observed. (b) Right: small crystals (50 to 200 nm) can be seen with larger grains. Hexagonal habits are also observed.

Next, we used a Rietveld procedure, using classical Fullprof software (Rodríguez-Carvajal 1990, 1995, 2001; Pecharsky and Zavalij, 2005; Williamson and Hall, 1953) to refine cubic cell parameter a , the mean isotropic thermal parameter (factor Debye Waller B), to determine atom coordinates, occupancy rates of heavy atoms and rates of oxygen vacancies (characteristic of pyrochlore structures). Diffraction profile broadening due to atom disorder was also analyzed.

The lattice was assumed to be distorted because of the presence of disordered RE atoms having different ionic radii; this conditioned our profile analysis. In the calculations, the software uses a function describing the full width at half maximum (FWHM) of Bragg peaks:

$$\text{FWHM}^2 = U(\text{tg}\theta)^2 + V\text{tg}\theta + W + \text{IG} / (\cos\theta)^2 \quad (4)$$

The U , V , W , IG parameters characterize the evolution of diffraction profiles as a function of Bragg angle θ . The first term U of this function can be directly ascribed to the distortion effect. In the case of local distortions caused by atomic defects, the term U is related to ε^2 with ε being distortion $\Delta a/a$. In the case of pure size effects, the term IG is related to $1/D$, D being the crystallite size. We have taken into account preferential orientations relative to (222)

planes; the P_{orient} function of the software introduces a statistical distribution ($G2$ term: proportion of oriented (hkl) planes less than 1) and the angle ψ between vector diffusion $\Delta\mathbf{K}$ and vector normal to the oriented crystallite plane $\mathbf{N}(hkl)$:

$$P_{\text{orient}} = G2 + (1 - G2) \cdot \exp(G1 \cdot \psi^2) \quad (5)$$

All refinement results are reported in Table 4. In this table, the observed and calculated intensities were determined using a background described by a polynomial function having 12 terms. However, the weak superstructure intensities (at low 2θ angles) were individually corrected by introducing the effective background values observed. For this pyrochlore structure $(\text{Ce}^{4+})_2(\text{La}_{1-y}^{3+}\text{RE}_y^{3+})_2\text{O}_7$ with $\text{Fd}3m$ space group, the refined cell parameter $a = 11.062 (\pm 0.002)$ Å (see Table 4 for detailed results of structural refinements), the value of $3\sigma = 0.002$ was considered as experimental cell parameter error. The profile parameters are in good agreement with a broadening associated with lattice distortion. A specific study of the broadening of Bragg peaks was then carried out using a standard sample (commercial ceria heated at 900 °C for 4 h) submitted to the same experimental conditions and Rietveld calculation procedure. Table 5 shows some of the FWHM values of the largest peaks and the

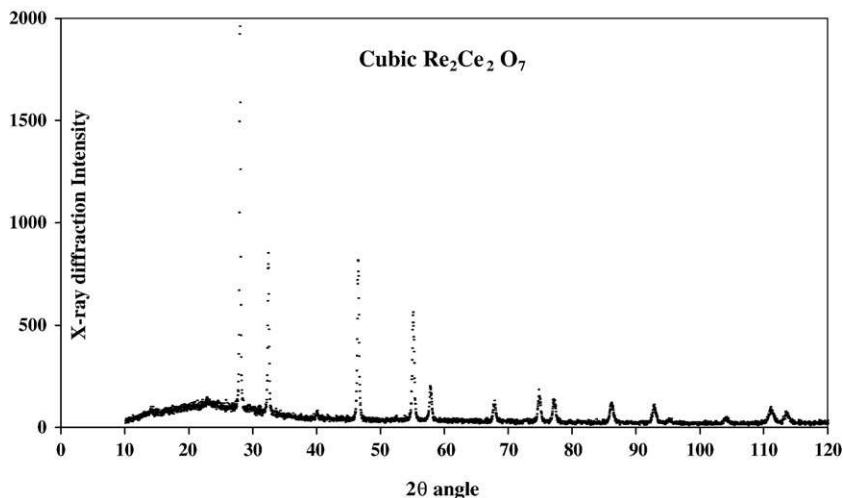


Fig. 3. XRD pattern of the final phase.

Table 4Refinement results: structural and profile parameters for RE₂Ce₂O₇ pyrochlore phase.

Atom (fixed coordinates)	x	y	z	n
Ce: (Ce ⁴⁺)	0.00000	0.00000	0.00000	0.33333
La (Re): mean Re ³⁺ atom	0.50000	0.00000	0.00000	0.33333
O1 (oxygen)	0.37500	0.37500	0.12500	1.00000
O2 (vacant site in ideal pyrochlore structure)	0.12500	0.12500	0.12500	0.10000
O3 (oxygen)	0.37500	0.37500	0.37500	0.16666
B (Å ²): overall temperature factor (FWHM) ² parameter: U, V, W and G	0.57 (0.05)	0.071	−0.019	0.007
Cubic cell parameters:	11.0622 (0.0007)			
Preferred orientation: G1 and G2	0.59	0.6		
R-factors: Rp and Rwp	15.2	19.5		
Expected		13.1		
Bragg R-factor	9.85			

values obtained from the standard. The distortion was calculated from the various peaks using the elemental relation:

$$\varepsilon = \Delta a_{\text{dist}} / a = |\Delta \theta / \tan \theta| \quad (6)$$

The $\Delta \theta$ value was calculated using Gaussian profile hypothesis from the relation:

$$(\Delta 2\theta_{\text{dist}})^2 = (\Delta 2\theta_{\text{obs}})^2 - (\Delta 2\theta_{\text{standard}})^2 \quad (7)$$

Cell parameter distortions seem to be the major cause of peak profile broadening. A final cell parameter distortion of about $\Delta a_{(\text{dist})} = 0.035$. $a = 0.038$ Å was calculated. This may be directly connected with the mixed and disordered composition of the phase.

In addition, we observed that some improvement in residual R factor was obtained by modifying the site occupancy of the O2 site. Table 4 shows a small n value of 0.10 (not 0). Preferential orientation (222), which had a strong influence on the refinement procedure, was systematically observed. The residual factor of profile analysis is: $R(\text{Bragg}) = 9.8\%$.

Fig. 4 shows a comparison between calculated and observed profiles. The background was initially defined from a polynomial function in the software. Intensities and (*hkl*) indexes can be seen in Table 5. The agreement in the figure is poor because of the complexity of Bragg peak profiles.

4. Discussion

The cell parameter observed for this RE₂Ce₂O₇ pyrochlore phase ($a = 11.062$ Å) is significantly different from that of the ideal La₂Ce₂O₇ phase: $a = 11.1436$ Å. In addition, a distortion of the cell parameter was clearly evidenced. This confirms the formation of a solid solution, in which various Re cations are present in the pyrochlore structure.

To simulate this cell parameter, we can consider the limit of ideal ceria CeO₂ and pyrochlore La₂Ce₂O₇ structures. The double cell parameter of ceria, denominated a_{2X} , calculated from our CeO₂ standard sample was: $a_{2X}(\text{CeO}_2) = 10.8242$ Å.

The cubic cell parameter can be related to the ideal CeO₂ and La₂Ce₂O₇ structures from the following classical relations:

Cell parameter of solid solution:

$$a(\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)\sqrt{3} = 8d(\langle \text{RECe} - \text{O} \rangle) \quad (8)$$

Mean bond distance in the pyrochlore structure:

$$\langle d(\text{RECe} - \text{O}) \rangle = 1/2[d(\text{Ce} - \text{O}) + d(\langle \text{RE} \rangle - \text{O})] \quad (9)$$

Mean bond distance from the La site:

$$d(\langle \text{RE} \rangle - \text{O}) = X1d(\text{La} - \text{O}) + X2d(\text{Nd} - \text{O}) + X3d(\text{Pr} - \text{O}) + \dots \quad (10)$$

(with $X1 + X2 + X3 + \dots = 1$).

Ceria parameter (2X structure):

$$a_{2X}(\text{CeO}_2)\sqrt{3} = 8d(\text{Ce} - \text{O}) \quad (11)$$

The O–O distance was evaluated in this system as being the contact distance in ceria (in these cubic structures ceria has the shortest O–O distance). It resulted in: $d(\text{O} - \text{O}) = a_{2X}(\text{CeO}_2)/4$. In ceria: $d(\text{Ce} - \text{O}) = 2.342$ Å. In ideal pyrochlore: $d(\langle \text{Ce,La} \rangle - \text{O}) = 1/2[R(\text{Ce}^{4+}) + R(\text{O}^{2-}) + R(\text{La}^{3+}) + R(\text{O}^{2-})] = 2.4125$ Å. In the present compound: $d(\text{RE} - \text{O}) = 2.39$ Å. From the compact ceria structure, we observe that $d(\text{O} - \text{O}) = 2.70$ Å; therefore, $R(\text{O}^{2-}) = 1.35$ Å, $R(\text{Ce}^{4+}) = 0.992$ Å and $R(\text{La}^{3+}) = 1.133$ Å.

We can now consider that, at the ideal La site, all the RE atoms are statistically distributed. The mean RE radius in the present pyrochlore structure can be defined as:

$$1/2[R(\text{Ce}^{4+}) + R(\langle \text{RE}^{3+} \rangle)] = d(\text{RE} - \text{O}) - R(\text{O}^{2-}) = 2.39 - 1.35 = 1.04 \text{ Å} \quad (12)$$

Using Vegard's linearity hypothesis, we can assume:

$$R(\text{Ce, RE}) = 1/2[R(\text{Ce}^{4+}) + \langle R(\text{RE}) \rangle] = 1.04 = 1/2[0.992 + \langle R(\text{RE}) \rangle]$$

The mean radius for the RE site is therefore: $\langle R(\text{RE}) \rangle = 1.088$ Å. Finally, this value can be considered as the mean value resulting from a distribution of La and RE = Nd atoms:

$$\langle R(\text{RE}) \rangle = 1.088 = (1 - X)R(\text{La}) + XR(\text{Nd}) \quad (13)$$

In this last equation, we considered Nd as representative of the Nd + Pr + Th + ... mix system. With a value of $R(\text{Nd}) = 1.063$ Å (the

Table 5

Calculated and observed intensities.

<i>h k l</i>	2θ (<i>hkl</i>)	$\Delta 2\theta_{\text{obs}}^a$	$\Delta 2\theta_{\text{standard}}^a$	I_{hkl} (calc)	I_{hkl} (obs)
1 1 1	13.854			0.4	0.4
2 2 0	22.717			0.6	6
3 1 1	26.705			0.5	0.7
2 2 2	27.916	0.14	0.07	344.0	340.7
4 0 0	32.344	0.14	0.07	140.0	143.2
3 3 1	35.337			0.1	0.0
4 2 2	39.890			0.2	1
5 1 1	42.423			0.1	0.0
4 4 0	46.394	0.26	0.075	196.0	189.8
5 3 1	48.654			0.1	0.0
6 2 0	52.257			0.1	0.3
6 2 2	55.017	0.26	0.08	153.3	166.4
4 4 4	57.686	0.26	0.08	27.7	63.4
5 5 1	59.638			0.0	0.1
7 1 1	59.638			0.0	0.1
6 4 2	62.808			0.1	0.3
5 5 3	64.666			0.0	0.1
7 3 1	64.666			0.0	0.3
8 0 0	67.703	0.26	0.09	34.8	39.0
8 2 2	72.433			0.0	0.1
6 6 2	74.749	0.42	0.093	57.2	57.6
8 4 0	77.041	0.42	0.095	40.9	41.2
8 4 4	86.037	0.40	0.10	51.8	40.5
6 6 6	92.709	0.45	0.11	11.0	12.1
10 2 2	92.709	0.40	0.11	36.9	38.8
8 8 0	103.957	0.73	0.13	20.1	26.8
10 6 2	110.950	0.73	0.14	58.3	58.9
8 8 4	113.350	0.79	0.15	21.2	24.7
12 0 0	113.350			7.1	8.5

Small superstructure peaks/preferred orientation.

^a $\Delta 2\theta_{\text{obs}}$ and $\Delta 2\theta_{\text{standard}}$ are the full width at half maximum of Bragg peaks respectively for present sample and standard sample.

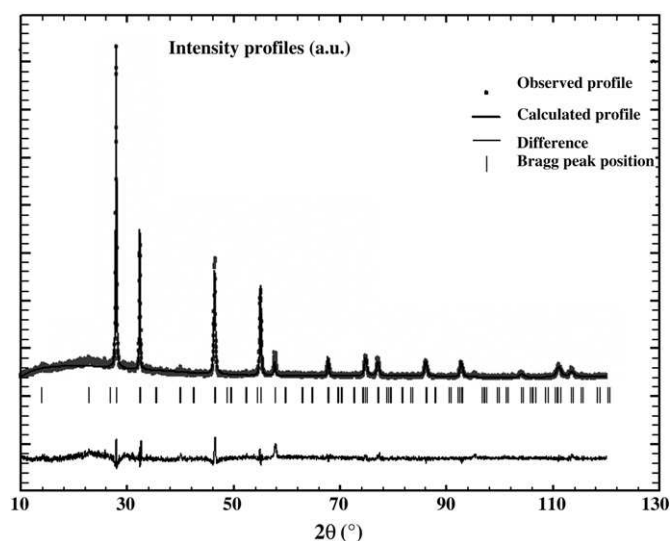


Fig. 4. $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ phase: comparison of calculated and observed XRD profiles (Fullprof software, $R_{\text{Bragg}} = 9.8\%$).

difference between the La radius and the Nd radius is around 0.07 Å), we obtain: $X = 0.62$. This is close to the experimental value of 0.67 (± 0.08) found in our TEM analyses. This order of magnitude is quite satisfactory if we take into account the experimental errors in TEM analyses and approximations made in model calculations. In addition, we assumed that no Ce / La exchange could occur. If this hypothesis was wrong, the proportion X of La might be higher than the one obtained in our simplified calculation. We could assert that this <RE> site is occupied by La and Nd + Pr + Th atoms. However, we cannot assert that no Ce^{4+} could occupy the La site. The distortion calculated is a direct result of atom disorder at the La site and probably at the Ce site. This also explains the fact that, depending on the separation process (filtration, sifting), TEM analyses showed large variations in compositions from one grain to another.

5. Conclusions

In this study, we have clearly shown that it was possible, through optimized chemical processes, to separate rare earth elements and synthesize a specific pyrochlore phase similar to $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. This “extracted phase” can be directly obtained from low cost complex natural or waste mineral systems, provide they contain the monazite phase as the major component, despite the presence of several additional phases. In addition, if this process were applied in the case of “zero cost” mineral sources (as is the case for waste materials), it might be a viable low cost method to prepare specific phases for high technologic applications.

In the structural determination, we have shown that cell parameter (linked to the concentration in Re atoms), and lattice distortion (linked to the effective distribution of Re atoms) might provide good quality criteria for the final product, depending on both source and process. It should be remembered that the presence of additional Re atoms and the existence of atom disorder are generally required to improve the thermal resistance of a thermal barrier.

The next steps in our study will consist of analyzing the electrical, thermal and catalytic properties of these phases and in studying thin layers, as a function of temperature and in the presence of various gases.

Acknowledgements

This research work was carried out in the general framework of a CAPES COFECUB agreement (project Ph 570/07, 2007–2008). We acknowledge the Council of Region PACA for additional financial support for the collaboration between USTV and UFRN in ARCUS – Brazil project (2008). We also acknowledge the General Council of Var and agglomeration of Toulon Provence Mediterranean for their financial support.

References

- Aneflous, L., Gavarri, J.R., Musso, J.A., Benyaich, H., Benlhamchi, A., 2005. Elaboration and characterization of europium doped ceria solid solutions. *J. Phys. IV* (123), 35–39.
- Aneflous, L., Musso, J.A., Villain, S., Gavarri, J.R., Benyaich, H., 2004. Effects of temperature and Nd composition on non-linear transport properties in substituted $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-d}$ cerium dioxides. *J. Solid State Chem.* 177, 856–865.
- Brisse, F., Knop, O., 1967. Pyrochlores. II. An investigation of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ by neutron diffraction. *Can. J. Chem.* 45, 609.
- Cao, X., Vassen, R., Fischer, W., Tietz, F., Jungen, W., Stöver, D., 2003. Lanthanum–cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature application. *Adv. Mater.* 15 (17), 1438.
- Chmielowska, M., Villain, S., Kopia, A., Dallas, J.P., Kusinski, J., Gavarri, J.R., Leroux, C.h., 2008. $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-d}/\text{Si}$ thin films obtained by pulsed laser deposition: microstructure and conduction properties. *Thin Solid Films* 516 (Issue 12), 30 3747–3754.
- Gomes, J.C.C., Pereira de Souza, C., Gomes, U.U., Gavarri, J.R., Dallas, J.P., Leroux, C.h., 2006. Nanostructured cerium dioxide prepared from monazite–cerite mineral waste using sintering method and leaching process. *Mat. Sci. Forum, Trans. Tech. Publications* 514–516, 1653–1657.
- Liu, Ling, Xu, Qiang, Fuchi, W. Wang, Zhang, Hongsong, 2008. Thermophysical properties of complex rare-earth zirconate ceramic for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (7), 2398–2401.
- Ouzaoit, K., Bakiz, L., Villain, S., Benlhamchi, A., Essoumhi, A., Benyaich, H., Guinneton, F., Gavarri, J.R., 2007. Lanthanum hydroxycarbonates and langasite ceramics: stability, infrared spectroscopy and electrical behaviors. *Adv. Mater. & Technologies, AMT 2007, XVIII Physical Metallurgy and Materials Science Conference, Warsaw, Poland.*
- Pecharsky, V.K., Zavalij, P.Y., 2005. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer Science + Business Media, Inc.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1990. FULLPROF program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, p. 127.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1995. Systematic errors and structural complexity in the Rietveld method. IVth European Powder Diffraction Conference, Chester (England), INV02.
- Rodríguez-Carvajal, J., 2001. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 26, pp. 12–19.
- Saitzek, S., Villain, S., Gavarri, J.R., 2006. Nanocrystalline $\text{CuO}_x\text{--CeO}_2$ systems for gas sensors: FTIR analyses of catalytic reactions. *Advanced Materials and Technologies. Mat. Sci. Forum, Trans. Tech. Publications*, 513, 1–14.
- Saitzek, S., Villain, S., Nolibé, G., Gavarri, J.R., 2007. Electrical behavior of catalytic nanostructured $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ composites under air–methane gas impulses. *Appl. Surf. Sci.* 253 (18), 7490–7496.
- Saruhan, B., Francois, P., Fritscher, K., Schulz, U., 2004. EB-PVD processing of pyrochlore-structured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based TBCs. *Surf. Coat. Technol.* 182, 175.
- Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., Basu, D., Stöver, D., 2000. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (8), 2023.
- Wen, Ma, Shengkae, Gong, Huibin, Xu, Xueqiang, Cao, 2006. Scripta Mater., On improving the phase stability and thermal expansion coefficients of lanthanum cerium oxide solid solutions. *Scr. Mater.* 54 (8), 1505–1508.
- Williamson, G.K., Hall, W.H., 1953. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* 1 (Issue 1), 22–31.
- Yamamura, H., Nishino, H., Kakinuma, K., Nomura, K., 2003. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). *J. Ceram. Soc. Jpn.* 111 (issue: 1300), 902–906.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/powtec

High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO₃ perovskite

Francisco Wendell Bezerra Lopes^{a,b}, Madjid Arab^{b,*}, Heloisa Pimenta Macedo^a, Carlson Pereira de Souza^a, João Fernandes de Souza^a, Jean Raymond Gavarri^b

^a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, DEQ/PPGEQ/LTRC, Campus Universitário, Lagoa Nova, 59072-970, Natal, Brasil

^b Université du Sud-Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83957, La Garde, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 July 2011

Received in revised form 17 November 2011

Accepted 16 December 2011

Available online xxxx

Keywords:

Ceramics

Barium cerate

Catalysis

Methane conversion

Electrical impedance spectroscopy

Electrical transitions

ABSTRACT

The transport properties and reactivity in gases of a BaCeO₃ perovskite phase have been investigated to develop new materials for methane conversion in microsystems. The polycrystalline material has been synthesized at moderate temperature using a specific modified EDTA-citrate complexing methodology. The BaCeO₃ phase has been characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry and differential thermal analyses (TG/DTA), scanning and transmission electronic microscopy techniques (SEM, TEM), energy dispersive X-ray (EDX) and surface area analyses. A Rietveld analysis of diffraction profiles has allowed determining the structural parameters of the as prepared material. Next, the catalytic efficiency of the BaCeO₃ phase with air-methane gas flows has been characterized by Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy: the conversion rate of CH₄ into CO₂ has been determined from the intensities of CO₂ absorption bands, as a function of temperature (from 450 to 750 °C) and reaction time. Finally, the electrical conduction of compacted BaCeO₃ pellets has been determined from electrical impedance spectroscopy analyses between 300 °C and 950 °C. A series of electrical transitions correlated with well known structural changes has been observed between 300 °C and 950 °C. The starting catalytic activity of BaCeO₃ might be correlated to the enhanced ionic conduction observed above 450 °C.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the general framework of innovating microsystems for catalytic conversion or gas sensors, we try to develop studies on perovskite based materials susceptible to present multifunctional properties. One specific interest of such studies should be to establish correlations between catalytic interactions and electrical behaviors at high temperatures.

In recent years, owing to the strong industrial demand for innovative multifunctional materials susceptible to be integrated into microelectronic devices involving electrical, piezoelectric, magnetic or optical properties, several studies have been conducted to obtain different microstructured oxide materials [1]. Researchers are seeking new methodologies to develop these oxides, in order to study and optimize these properties.

Perovskite compounds or derivatives have been widely studied due to their ample application and diverse properties (magnetic, electric, dielectric, optic, catalytic ...). Their general formula is ABX₃, where A

is most frequently an alkaline, alkaline earth or rare earth compound, B is a transition metal and X an anion [2], generally O²⁻. An interesting aspect of the ABO₃ perovskite structure is the possibility of substitutions of A or B cations by other cations A' or B', giving rise to the chemical formula A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-δ} [3]. Another interesting aspect resides in the nonstoichiometry in oxygen atoms which can be associated with increasing oxygen ion conductivity due to the presence of vacancies in the lattice [4–7].

The nonstoichiometric barium cerate BaCeO_{3-δ} (BCO) was extensively studied due to its potential applications in solid oxide fuel cells (SOFC) [8–11], hydrogen separation membranes, gas sensors [12,13], electrocatalysis technology [14] and heterogeneous photocatalytic activities [15,16]. This perovskite material has been recently used as a catalyst for oxidation reactions because of its oxygen conduction capacity [17]. Generally, BaCeO_{3-δ} powder can be synthesized by the conventional solid state reaction [18,19], in which the precursor oxides are ground and thermally treated at high temperature.

In this study, we aim to correlate catalytic and electrical properties of finely divided polycrystalline BaCeO_{3-δ} (BCO) phase. To optimize the catalytic activity, we propose a specific synthesis using a modified EDTA-citrate complexing methodology. The catalytic interactions of submicronic BCO powder with air-methane flows are studied as a function of temperature and reaction time, making use of infrared spectroscopy. Finally, the electrical conduction is analyzed as a function of temperature.

* Corresponding author at: Université du Sud-Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83957, La Garde, France.

E-mail addresses: wendell@eq.ufrn.br (F.W. Bezerra Lopes), madjid.arab@univ-tln.fr (M. Arab).

2. Experimental setup

2.1. Synthesis method

The $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ powder has been elaborated from a new methodology based on the EDTA-citrate complexing method, in order to improve this synthesis method and produce the desired perovskite. To synthesize the powder, a heater/agitator, equipped with a thermometer and a pH-meter to control temperature and pH, was used in the gel stage. The calcination stage was carried out in a programmable muffle furnace.

The new synthesis methodology is based on the EDTA-citrate complexing method. It can be described as follows:

- An appropriate amount of EDTA acid is diluted in hydroxyl ammonium at a ratio of 1 g/10 mL and kept under agitation and heating (40 °C) until a clean solution is obtained (Solution 1).
- Next, a mixture of Ba and Ce precursors in nitrate form (Solution 2) and in stoichiometric defined proportions is added to Solution 1 (Mixture Solution) delivering the Solution 3;
- After a certain time (3 h), evaporation of water from this Solution 3 with a permanent control of pH and temperature (80 °C), occurs, giving rise to the formation of a colorless gel.

A molar composition of acid EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) and total metal ions of 1:1.5:1 was adopted to obtain the perovskite ceramics. To obtain the desired pH for Solution 3, this solution was corrected with the addition of 25% NH_4OH . The resulting gel was placed in the furnace at a temperature of 230 °C for 3 h to form a primary powder. Finally, this primary powder was thermally treated at a temperature of 1000 °C for 5 h, to allow the crystallization of the final BCO phase. This temperature (1000 °C) was optimized from thermal analyses. The as prepared primary powder was submitted to thermal and thermogravimetric analyses using a SETARAM TG/DTA 92 equipment. The thermal decomposition was studied under air, in the temperature range of 25–1200 °C and with a heating/cooling rate of 5 °C.min⁻¹.

Fig. 1 shows the TGA and DTA results of the thermal decomposition of BCO, which consisted of several stages. The first step corresponds to a weight loss of about 10%. This mainly resulted from the desorption of the adsorbed water in the primary powders. Subsequently, the highest exothermic peak (DTA) appeared at around 250–300 °C in the DTA curve, corresponding to a further weight loss of 20%. This was mainly due to the decomposition of organic compounds, nitrates and ammoniac associated with oxidation of CO molecules into CO_2 . A second exothermic peak appeared close to 350 °C: it should probably correspond with nitrate departure associated with formation of primary oxides (e.g.: ceria) or carbonates (e.g.: BaCO_3). From 400 to 1000 °C additional

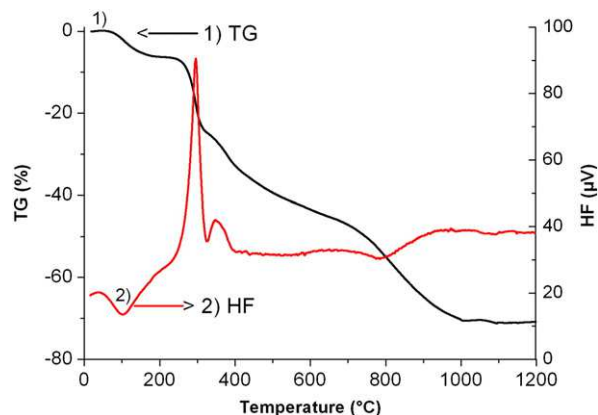


Fig. 1. Thermal decomposition of primary precursor from TG/DTA analyses.

weight loss is observed: it should be due to decomposition of barium hydroxide (800 °C), carbonates (1000 °C) or complex system of hydroxides–carbonates. Above 1000 °C the system stabilizes.

The total weight loss was 70% during the entire process. From these results, 1000 °C appears to be the optimum temperature for the calcination of BCO powder.

A series of samples were prepared with variable pH: as the BCO samples prepared at pH=10 presented a very fine granulometry, we have selected them to optimize their catalytic interactions with gases.

Fig. 2 shows the specific methodological route proposed to synthesize the BCO ceramic material, based on the EDTA–citrate complexing method.

2.2. Structural characterizations

The crystalline structure of the BCO powder obtained at 950 °C was determined by X-ray diffraction with classical experimental conditions: θ – 2θ configuration, $\text{CuK}\alpha$ radiation, Shimadzu XRD-6000 X-ray diffractometer. X-ray patterns were compared with those of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). The DBWS Tools 2.16 software was used to perform Rietveld Refinement [20]. The morphological and chemical composition analyses were conducted by scanning electron microscopy (SEM Philips XL 30) and transmission microscopy (TEM Philips CM 200). Finally, specific surface areas were determined using the Brunauer-Emmet-Teller method (BET, Quanta Chrome NOVA-1200E).

2.3. Electrical analyses

The temperature dependent conductivities were determined using electrical impedance spectroscopy (EIS) in a cell under normal pressure, in the temperature range of 300 to 950 °C. The SOLATRON SI 1260 AC impedance analyzer was used in the frequency range of 1 to 10^6 Hz. For a given temperature, each measurement was recorded after stabilization of the heating process during 30 min. The BCO polycrystalline samples were compacted in the form of cylindrical pellets with thickness e , at a pressure of 5 kbar, and then placed between two cylindrical platinum electrodes with surface S .

2.4. Methane oxidation analyses

To characterize the catalytic interactions between BCO powder and gases, a homemade system [21] was used: this equipment is based on Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR-Bruker) analysis of the resulting gases after their interaction with the solid. In this approach, the air- CH_4 gas mixture is injected into a gas distribution platform, in a cylindrical reactor in which the BCO powder (100 mg) has been placed between two inert porous separators. The reactor is composed of a quartz tube working at high temperatures (up to 1200 °C). The air-methane flows (2500 ppm of CH_4 in air) cross through the separators and the sample at a fixed rate of 10 mL/min. Then, the resulting gases are directed to a cell in the FTIR analyzer to perform the FTIR analysis. The intensities of CH_4 and CO_2 absorption bands (band surfaces) are used to determine conversion efficiencies as a function of time and temperature. For a fixed temperature, a series of FTIR spectra is acquired during 1 h. Each FTIR spectra is recorded every 30s with a recording time of 10s.

3. Results

3.1. Characterizations

Fig. 3 (A and B) presents scanning electron microscopy (SEM) images of the BCO sample with two amplifications. Submicronic particles

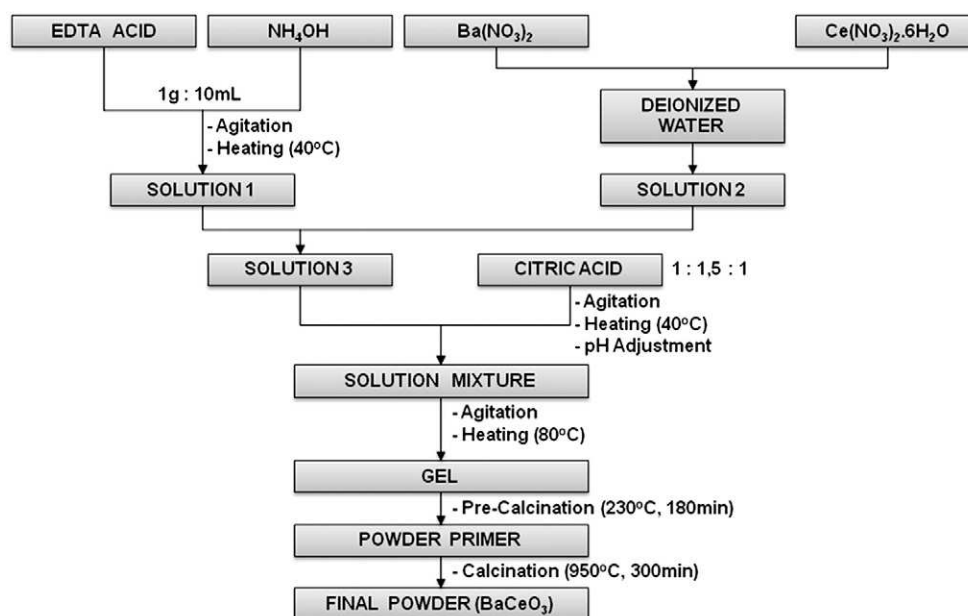


Fig. 2. Flowchart illustrating the preparation process of $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ powder using the modified EDTA–citrate complexing method.

(sizes $<1\ \mu\text{m}$) seem to form continuous agglomerates, which are formed by small rods (Fig. 3.B).

Transmission electron microscopy images of BCO particles show irregular, non-uniform shapes (Fig. 4) with dimensions less than $1\ \mu\text{m}$ (in agreement with SEM observations). The estimated size was done on many recorded images which give a polydispersity of the particles dimension. The mean dimension from these TEM analyses should be: $D_{\text{TEM}} = 300 \pm 100\ \text{nm}$ (the deviation of $\pm 100\ \text{nm}$ takes into account the size distribution). In the TEM images, the results of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses have been reported (see inserts). These coupled TEM-EDX analyses show the atom fractions of Ba and Ce elements present in various crystal zones. Taking into account experimental errors, the expected nominal composition is confirmed by all analyses.

The BCO powder was subjected to additional thermal treatment at $950\ ^\circ\text{C}$ for 300 minutes and then ground in an agate mortar. To determine the structural characteristics of the as prepared powder, Rietveld refinement method was used with the software DBWS Tools 2.16. The modified Pseudo-Voigt function, containing Lorentzian and Gaussian contributions [22] was selected to fit the diffraction profiles.

In Table 1 the structural refined parameters are reported. The BCO orthorhombic lattice results from a distortion of a perovskite cubic

sublattice with $a_{\text{BCO}} = a_{\text{cubic}} \cdot \sqrt{2}$ close to $b_{\text{BCO}} = a_{\text{cubic}} \cdot \sqrt{2}$ and $c_{\text{BCO}} = 2 \cdot a_{\text{cubic}}$.

Fig. 5 shows the observed and calculated X-ray diffraction profiles of the BCO material. The phase was also confirmed from standard JCPDS card n°. 22-0074 [23].

At the end of refinement calculations, we used the Williamson–Hall (W–H) plot representations [24–26] to extract size effect noted D_{hkl} (or coherence length), depending on crystal direction, and distortion effect (ε_{hkl}), also depending of crystal direction. The W–H plot was obtained using the mathematical relation (1):

$$\frac{\Delta(2\theta) \cos(\theta_{hkl})}{\lambda} = \frac{1}{D_{hkl}} + 2\varepsilon_{hkl} \frac{2 \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \quad (1)$$

and reporting the experimental values $Y = \frac{\Delta(2\theta) \cos(\theta_{hkl})}{\lambda}$ and $X = \frac{2 \sin(\theta_{hkl})}{\lambda}$.

In these expressions:

- D_{hkl} is the average crystallite size or coherence length depending on hkl indices;
- $\Delta(2\theta) = (\Delta(2\theta)_{\text{sample}} - \Delta(2\theta)_{\text{standard}})$ is the contribution of size effect and distortion to the full width at half maximum (FWHM) of Bragg peaks (hkl), assuming that profiles are strictly Lorentzian;

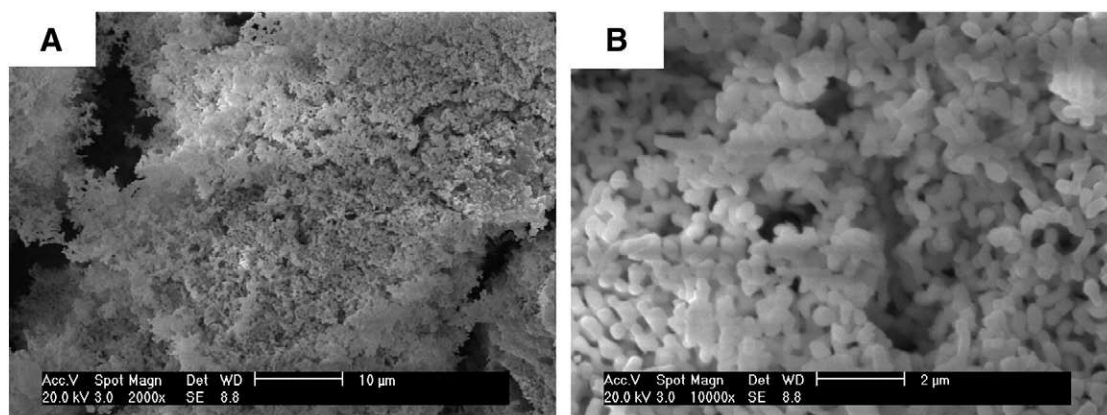


Fig. 3. Scanning electron microscopy images of $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ ceramic powder using the modified EDTA–citrate method. Amplified (A) 2000x and (B) 10000x.

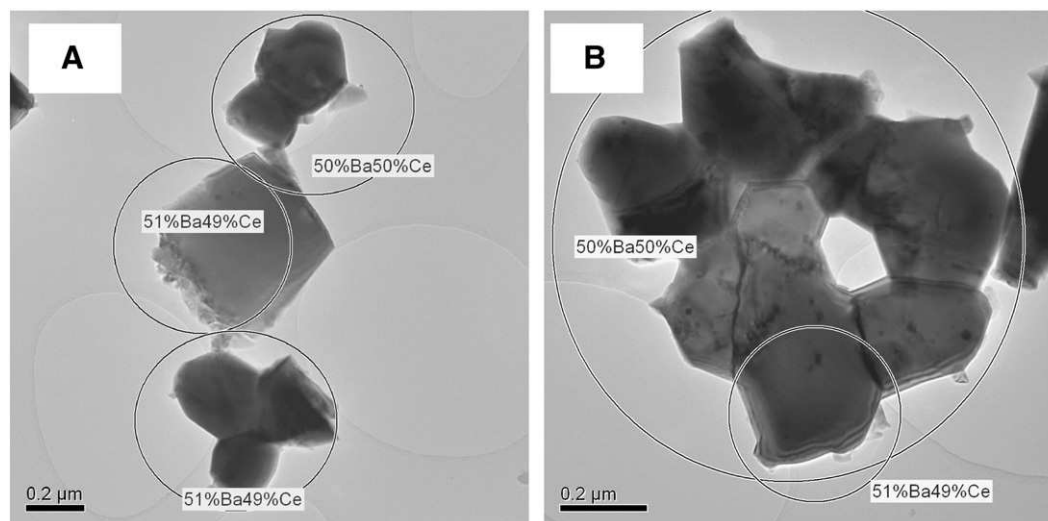


Fig. 4. Transmission electron microscopy analyses of BaCeO₃₋₆ ceramic powder: EDX local chemical analyses on individual crystallites are shown in inserts. Ratio Ba/Ce close to 1. Size distribution: $D_{\text{TEM}} = 300 \pm 100$ nm.

- γ is the Bragg angle;
- $\Delta(2\theta)_{\text{sample}}$ is the observed FWHM of the Bragg peak;
- $\Delta(2\theta)_{\text{standard}}$ is the instrumental contribution obtained from crystallized BaCeO₃ sample;
- λ is the X-ray wavelength; and
- $\epsilon_{(hkl)} = \Delta d/d_0 = (d - d_0)/d_0$ is the microstrain due to defects.

The instrumental $\Delta(2\theta)_{\text{standard}}$ values were determined from profile analyses of the highly crystallized BaCeO₃ standard sample. To determine the exact origin of Bragg peak broadening $\Delta(2\theta)$ in the as-prepared BCO sample, the first difficulty resides in the fact that the differences between the observed FWHM and the FWHM of the standard sample are weak. In addition, as this orthorhombic structure is a distortion of a perovskite cubic lattice, all the diffraction profiles (e.g.: (h,k,l) and (k,h,l) peaks) cannot be separated with high accuracy.

In Fig. 6, the W–H plot $Y(X)$ is reported. We have limited this W–H plot to the strongest values of Bragg peak intensities. The resulting linear correlation ($Y = 6.03 \cdot 10^{-3}X + 4.2 \cdot 10^{-4}$) allowed determining the two mean values of size D_{XRD} and distortion ϵ_{XRD} (due to structural defects).

From the W–H plot, we can derive a mean crystallite size $D_{\text{XRD}} = 240 \pm 100$ nm and a mean distortion $\epsilon_{\text{XRD}} = 0.003 \pm 0.0006$ with large errors.

These structural determinations (of D_{XRD}) have been compared to direct measurements of specific surface areas from BET analyses. These BET analyses delivered both specific surface area and pore volume for the as prepared BCO sample. From the specific surface area

A_{BCO} , we have calculated a corresponding crystallite size D_{BET} assuming a model with identical and cubic crystallite shapes. The results are reported in Table 2.

The values of crystallite sizes D_{TEM} , D_{XRD} and D_{BET} respectively determined from TEM ($D_{\text{TEM}} = 300 \pm 150$ nm), X-ray diffraction ($D_{\text{XRD}} = 240 \pm 100$ nm) and BET analyses ($D_{\text{BET}} = 210 \pm 20$ nm) are in good agreement. They deliver a mean D value of about 250 nm. However, the XRD analyses also delivered additional information on lattice distortions, probably resulting from the pseudo-cubic nature of the BCO lattice.

3.2. Electrical properties

Electrical measurements were obtained with a series of Nyquist representations for the optimized BCO sample as a function of temperature. To interpret the semicircles of Fig. 7, a specific electrical equivalent circuit was used to fit the experimental data: it is illustrated on Fig. 7b. This involved a resistance R in parallel with a constant phase element Z_{CPE} corresponding to the form $1/Z_{\text{CPE}} = (jA\omega)^n$ where A has the dimension of a capacity (Farad) only for $n = 1$:

$$1/Z = 1/R + (jA\omega)^n \text{ or } Z = R/[1 + R(jA\omega)^n] \quad (2)$$

Generally, the exponent n characterizes grain heterogeneity and sample porosity. In the case of heterogeneous samples having a large distribution of grain sizes, the n values are lower than 1. However in

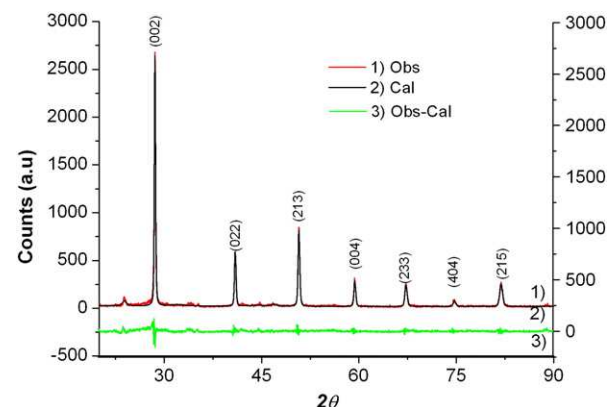


Fig. 5. Rietveld analysis of X-ray diffraction patterns for BaCeO₃₋₆ ceramic powder.

Table 1

Structural and profile parameters for orthorhombic BaCeO₃₋₆: lattice parameters, cell volume, density, profile parameters (U,V,W), atom coordinates from Rietveld analysis.

Structural and Profile Parameters (*)			
a	b	c	V
6.233 (0.004)	6.212 (0.003)	8.774 (0.002)	339.811
Density (μ in g.cm ⁻³)	6.363		
FWHM parameters (U,V,W)	U = 0.1388; V = -0.0336; W = 0.0317		
Atom coordinates (*)			
	X	Y	Z
Ba1	-.0054 (0.001)	.0180 (0.0008)	.2500
Ce1	.0000	.5000	.0000
O1	.185 (0.012)	.783 (0.012)	.2500
O2	-.2588 (0.010)	.2655 (0.011)	.0432 (0.0034)
R factors	Rp = 13.2%	Rwp = 17.3%	Rexp = 11.7%

(*) in parenthesis standard deviations.

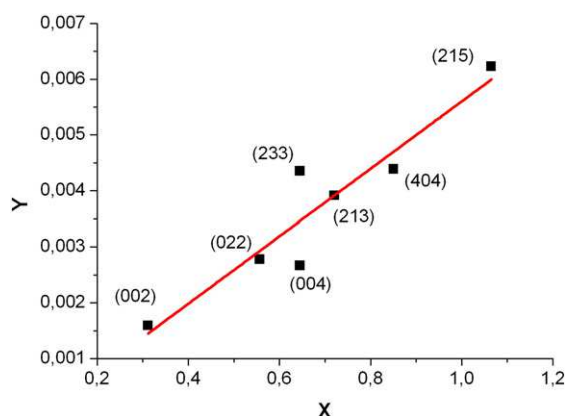


Fig. 6. Williamson–Hall plot for BaCeO₃ sample delivering crystal sizes and distortions: $D = 233 \pm 100$ nm, $\varepsilon_{(hkl)} = 0.003 \pm 0.0006$.

the case of ionic diffusion and reaction, this CPE model could be used to represent the electrical signals in competition with the classical Warburg model mainly valid to represent ionic diffusion at the electrodes [27].

The intersection of the semicircles and the horizontal axis (Z values) directly provides the R value. The temperature dependent activation energies have been calculated from the Arrhenius plot of data (Fig. 8) using the following equation:

$$R = K \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

where E_a is activation energy for conduction, K a pre-exponential factor and T the sample temperature in Kelvin.

Generally, the Nyquist representations of semi-conducting oxides are associated with a mix of electronic and ionic conduction. In the BCO nonstoichiometric lattice, the expected ionic conduction should be associated with the presence of oxygen vacancies at high temperatures (>600 °C). Additionally, the adsorbed gases, particularly water, present in the atmosphere, may introduce additional contributions at low temperatures (<200 °C).

In Fig. 8, the logarithm of conductivity versus $10^3/T$ has been reported: this Arrhenius plot is not linear and exhibits several electrical changes. The successive transition temperatures are: $T_{c1} = 500$ °C, $T_{c2} = 680$ °C, $T_{c3} = 820$ °C. The values of the n exponent characteristic of CPE component are plotted in the insert picture of Fig. 8, as a function of temperature. The n values range between 0.84 and 0.96.

These electrical modifications are related to the well-known BCO structural changes [28,29]. As temperature increases, the BCO phase exhibits successive electrical modifications associated with structural transitions:

- from orthorhombic $Pnma$ space group (D_{2h}^{16}) to orthorhombic $Imma$ space group (D_{2h}^{28}), with a transition temperature $T_{c1} = 770$ K or 496 °C
- from $Imma$ space group to rhombohedral $R3c$ space group (D_{3d}^6) with a transition temperature $T_{c2} = 952$ K or 679 °C
- finally, from $R3c$ space group to a cubic phase with space group $Pm3m$ (O_h^h), with a transition temperature $T_{c3} = 1086$ K or 813 °C.

Table 2

Microstructural characteristics of BCO powder from BET analyses.

Specific Surface Area ($m^2 g^{-1}$) : A_{BCO}	4.46 ± 0.40
Associated Size D ($A_{BCO} = 6/\mu D$)	210 ± 20 nm
Pore Volume ($cm^3 g^{-1}$)	0.0038 ± 0.0008
Pore Diameter (nm)	3.4

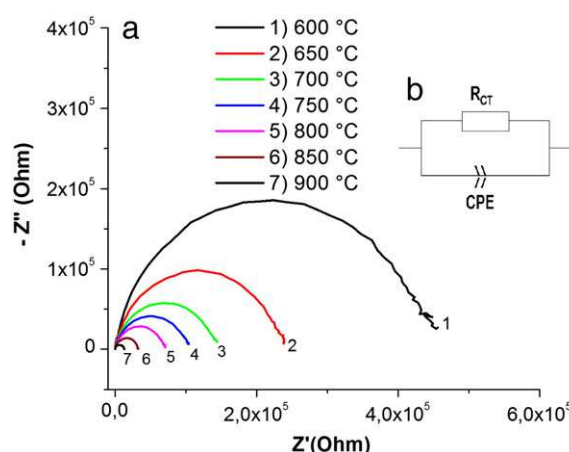
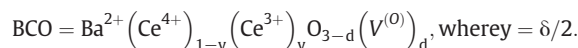


Fig. 7. a) Nyquist representation of electrical impedance $Z = Z' + jZ''$ obtained for BaCeO_{3-δ} in the temperature range of 600–900 °C; b) equivalent circuit with parallel R and CPE components.

It is necessary to recall that the BCO phase presents an electronic-ionic mixed conductivity. Due to the oxygen nonstoichiometry (fraction δ), the chemical formula can take the following form:



Given the presence of such oxygen vacancies (symbol $V^{(O)}$), it results a certain proportion of Ce^{3+} ions (fraction y) that may give rise to an additional electron mobility associated with the electron exchange:



At temperatures below 679 °C, the two orthorhombic BCO phases are associated with two activation energies of 0.21 ($Pnma$) and 0.31 eV ($Imma$). The first activation energy ($T < 496$ °C) should be characteristic of extrinsic defects adsorbed on the solid, including gases and water. The second activation energy ($496 < T < 679$ °C) should express an enhanced mobility of oxygen atoms, coupled with electron conduction, directly linked to the structural change: the symmetry increase of the $Imma$ structure should be associated with larger vibration amplitudes for oxygen atoms, involving enhanced mobility of oxygen in the lattice. For intermediate temperatures, the BCO structure stabilizes into a rhombohedral (hexagonal) lattice, with

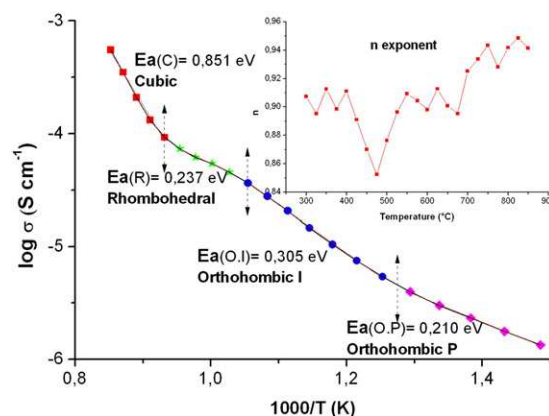


Fig. 8. Logarithm of conductivity ($\log \sigma$) as a function of $10^3/T$, with T in Kelvin. Four domains can be observed. Insert figure shows the evolution of the n exponent of CPE term.

lower activation energy of approximately 0.24 eV ($679^{\circ}\text{C} < T < 813^{\circ}\text{C}$). Finally, at higher temperatures ($T > 813^{\circ}\text{C}$), the BCO phase acquires the ideal cubic perovskite structure: activation energy is approximately 0.9 eV. This high temperature cubic phase probably presents a significant ionic conductivity.

The evolution of the n exponent characteristic of heterogeneity of granular sample increases with temperature and presents an abnormal decrease close to 480°C : this might be related to the first transition at $T_{c1} = 496^{\circ}\text{C}$. At this stage, this last correlation is not clearly understood and has to be interpreted.

3.3. Catalytic analyses

Fig. 9 shows a series of FTIR spectra obtained for various temperatures between 450 and 725°C . The CH_4 and CO_2 FTIR bands are observed respectively close to the wavenumbers of 3112 and 1275 cm^{-1} . We observe new spectral bands at 668 cm^{-1} and 2357 cm^{-1} corresponding to CO_2 molecules. The vibrational bands associated with water are also visible. The FTIR intensities $I(\text{CO}_2)$ increase with temperature. Finally, above 720°C , these intensities reach a limit corresponding to the full conversion of CH_4 into CO_2 (and H_2O).

The catalytic effect is evidenced from the presence of CO_2 and H_2O vibrational IR bands, above a certain temperature. This transformation is the product of the following reaction in air:



This reaction is activated at a temperature of 500°C , reaching total methane conversion at 700°C .

Catalytic efficiency is defined from the intensity $I(\text{CO}_2)$ of the CO_2 absorption band (around 2400 cm^{-1}): it depends on time t of interaction and on temperature. This intensity value is directly proportional to the amount of CO_2 formed during the catalytic reaction. The intensities $I(\text{CO}_2)$ as a function of time t are reported in Fig. 10, between 450°C and 725°C . The time dependent evolutions of these intensities present similar profiles at each temperature. A saturation value is observed for time $t > 30$ minutes: the intensity limit value increases above $T = 700^{\circ}\text{C}$.

In these experiments, the gas-solid interactions are complex: methane and dioxygen molecules in air-methane flows interact with BCO grains, first by adsorption then by surface reactions giving rise to methane and oxygen decompositions. Then, in a second step, surface reactions between oxygen species and decomposed methane (i.e.: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$) can occur to deliver the final products. Oxygen species (atoms or ions) have two origins: oxygen from air and oxygen

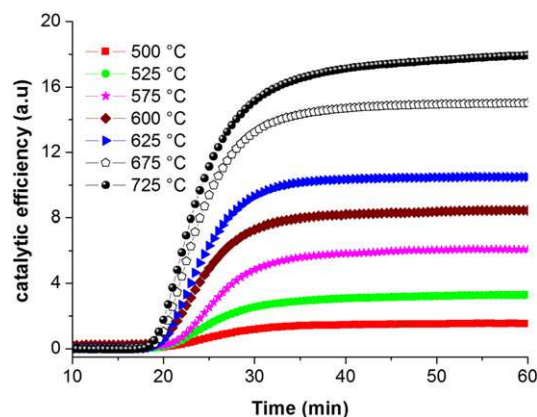


Fig. 10. Evolutions of CO_2 FTIR band intensities (catalytic activities), as a function of time (in min) and at various temperatures.

from the catalytic oxide. In the Langmuir-Hinshelwood mechanism, adsorbed gas molecules react with oxygen from the air, adsorbed on solid [30]. In the mechanism Mar-Van Krevelen [31], oxygen species delivered by active sites of the solid should react with adsorbed gas molecules. This last behavior is stimulated by the presence of oxygen vacancies in the solid and their diffusion process. So, the catalytic efficiency should strongly depend on the capacity for the solid to release or stock oxygen atoms. In other terms, ionic conductivity and catalytic oxidation should be strongly correlated. A high mobility of surface oxygen species should involve a high catalytic efficiency.

In order to separate these two distinct catalytic mechanisms, two successive FTIR experiments were performed under the same experimental conditions, in the same homemade device: first, a CH_4 oxidation (of air- CH_4 flow) without any catalyst sample, and secondly a CH_4 oxidation with catalyst sample.

The difference observed in intensities allowed determining the effective role of the catalyst in the oxidation mechanism.

Fig. 11 reports a comparative analysis of CH_4 oxidation without and with catalyst sample in the catalytic cell. It shows that the oxidation mechanism is dominated by the catalytic activity of the sample, compared to gas-phase oxidation of CH_4 , up to a temperature of 675°C . Below this temperature, oxidation of CH_4 evolves slowly, but above this temperature, the catalytic activity of the sample becomes insignificant. It should be remarked that the catalytic interesting domain is found to be between 500 and 675°C : it corresponds to the domain in which the orthorhombic centered Imma phase stabilizes. Above the first transition temperature (T_{c1}), the observed conductivity increases and this behavior might be due to increasing ionic mobility of oxygen with increasing activation energy. It should

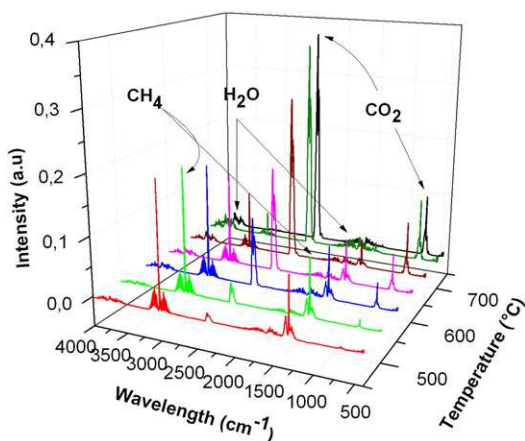


Fig. 9. FTIR spectra evolution of the CH_4 and CO_2 absorption bands, as a function of temperature (selection of spectra).

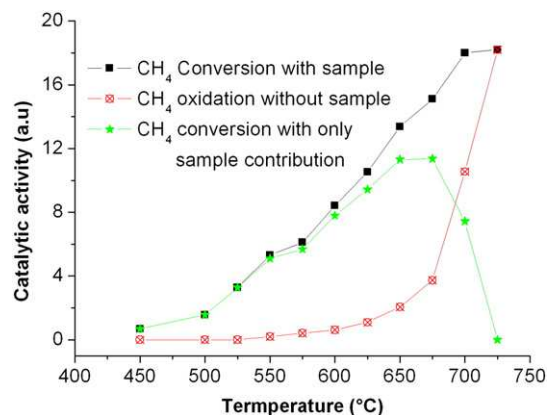


Fig. 11. Catalytic conversion efficiency of CH_4 in air, as a function of temperature.

be recalled that close to Tc1 we have also observed an abnormal variation of the exponent n .

4. Conclusion

Using the modified EDTA-citrate route for preparing the precursor, it has been possible to elaborate submicronic powders of BCO phase after a moderate temperature heating of 1000 °C.

The conductivity of BCO compacted pellets exhibits a series of phase transitions in full agreement with the well-known structural transitions of literature.

At low temperatures (300 to 450 °C), the weak conductivity of the first orthorhombic P phase, associated with low activation energy, may be linked to extrinsic defects (adsorbed gases). However, above 500 °C, the conductivity of the second orthorhombic I phase increases with greater activation energy: this might be ascribed to an increasing mobility of oxygen atoms. This increasing oxygen mobility should be correlated to the observed starting conversion of CH₄ in our experiments. The effective activity of the BCO catalyst (due to surface oxygen provided by the solid) starts at 450 °C, and the full conversion is obtained at 675 °C: above this temperature of 675 °C, the direct oxidation of CH₄ by atmospheric oxygen O₂ becomes dominant. This means that the interesting temperature range for methane conversion by BCO catalyst in microsystems will be limited to the interval of 450 to 675 °C.

Now, new experiments are planned to investigate the interactions of as prepared BCO catalyst with CO gas in air-CO mixtures.

Acknowledgments

This work was developed in the general framework of a project CAPES & ARCU (Brazil) and COFECUB (France). We gratefully acknowledge the Provence-Alpes-Côte d'Azur Regional Council, the General Council of Var, and the agglomeration community of Toulon Provence Mediterranean for their helpful financial support.

References

- [1] A.P. Almeida De Oliveira, J. Hafsaoui, J.F. Hochepied, M.H. Berger, A. Thorel, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3597–3600.
- [2] Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamozoe, *Chemical Letters* (1988) 503–506.

- [3] A.G. dos Santos, F.A.O. Fontes, J.F. de Sousa, C.P. de Souza, *Información Tecnológica* 22 (1) (2011) 17–28.
- [4] W. Munch, K.D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 183.
- [5] M. Zheng, B. Zhu, *Solid State Ionics* 80 (1995) 59–65.
- [6] Y. Ruiqiang, W. Qingfeng, C. Guihua, H. Weiya, X. Kui, A stable BaCeO₃ based proton conductor for solid oxide fuel cells, *Ionics* 15 (2009) 749.
- [7] K.C. Goretti, E.T. Park, J. Guan, U. Balachandran, S.E. Dorris, Diffusional creep of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} mixed conductors, *Solid State Ionics* 111 (1998) 295–299.
- [8] T. Shimada, C. Wen, H. Taniguchi, *Journal of Powder Sources* 131 (2004) 289.
- [9] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Solid State Ionics* 79 (1995) 161–170.
- [10] G.Y. Meng, Q.L. Ma, R.R. Peng, X.Q. Liu, *Solid State Ionics* 178 (2007) 697–703.
- [11] R. Sumathi, K. Johnson, B. Vswanthan, T.K. Varadarajan, *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 15.
- [12] H. Uchida, H. Kumura, H. Iwahara, *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 390.
- [13] K. Ouzaoit, A. Benlhamchi, H. Benyaich, L. Aneflous, A. Marrouche, J.R. Gavarri, J.A. Musso, *Journal de Physique IV - France* 123 (2005) 125.
- [14] P.H. Chiang, D. Eng, M. Stoukides, *Solid State Ionics* 61 (1993) 99–103.
- [15] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [16] H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *The Journal of Physical Chemistry. B* 106 (2002) 12441–12447.
- [17] D. Shima, S.M. Haile, *Solid State Ionics* 97 (1997) 443.
- [18] K.S. Knight, N. Bonanos, *Materials Research Bulletin* 30 (3) (1995) 347.
- [19] K. Ouchetto, F. Archaimbault, A. Pineau, J. Choisnet, *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991) 1277.
- [20] R.A. Young, *The Rietveld Method*. I.U.Cr, Oxford University Press Inc., New York, 1995.
- [21] P. Nowakowski, S. Villain, A. Kopia, I. Suliga, J.-R. Gavarri, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5675–5682.
- [22] A.J.C. Wilson, *International tables for crystallography: mathematical, physical and chemical tables*, (2ed), klerwer Academic Publishers, Dardrecht, 1995, pp. 625–626. (v. C 8.6).
- [23] Y. Nayak, R.P. Rana, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* 19 (2008) 2437–2444.
- [24] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22.
- [25] A.A. Sarkar, A. Chatterjee, P. Barat, P. Mukherjee, *Materials Science and Engineering A* 459 (2007) 361.
- [26] S. Saitzek, J.-F. Blach, S. Villain, J.R. Gavarri, *Physica Status Solidi A* 205 (7) (2008) 1534.
- [27] Zhijie Li, Ruiquan Liu, JiDe Wang, Zheng Xu, YaHong Xie, BenHui Wang, *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (2007) 566–570.
- [28] H.L. Lin, R.K. Chiang, C.L. Kuo, C.W. Chang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1188–1194.
- [29] F. Genet, S. Loidant, C. Ritter, G. Lucazeau, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 2009–2021.
- [30] M. Ammann, U. Pöschl, Y. Rudich, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 351–356.
- [31] I. Baldyche, J.M. Vohsa, R.J. Gorte, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 86–91.